

**Bestimmung des ESR-Spinpolarisationsparameter
an Paraphenylendiaminen mit Hilfe verschiedener
MO-Methoden
und
Kinetik des Elektronenaustausches zwischen
Paraphenylendiamin, Semichinondiimin und
Chinondiimin**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur 
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Günter Grampp
aus Nürnberg

Bestimmung des ESR-Spinpolarisationsparameters
an Peraphenylradikalen mit Hilfe verschiedener
-NO-Methylen
und
Kinetik des Elektronenentransfers zwischen
Peraphenylradikalen, Nitroethylen und
Nitroethylen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zur Publikation der Dissertation
des Herrn Kandidaten Herrn Dr. phil. habil.
zur
Erhaltung des Doktorgrades
an der
Universität zu Köln
am 1. März 1964
Dr. phil. habil.
Herrn Dr. phil. habil.

**Bestimmung des ESR-Spinpolarisationsparameter
an Paraphenylendiaminen mit Hilfe verschiedener
MO-Methoden
und
Kinetik des Elektronenaustausches zwischen
Paraphenylendiamin, Semichinondiimin und
Chinondiimin**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Günter Grampp
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen

Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung

5.11.1981

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter

Prof. Dr. W. Jaenicke

Zweitberichterstatter

Prof. Dr. F. Dickert



Eine der Hauptursachen der Armut in den Wissenschaften ist
meist eingebildeter Reichtum.

Es ist nicht ihr Ziel, der unendlichen Weisheit eine Tür
zu öffnen, sondern eine Grenze zu setzen dem unendlichen
Irrtum.

Galileo Galilei

Diese Arbeit wurde von November 1977 bis Juli 1981 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke möchte ich herzlich danken für sein stetiges Interesse an der Arbeit, für zahlreiche Diskussionen und für die hervorragenden Arbeitsbedingungen am Institut.

Herrn Dr. U. Nickel danke ich für zahlreiche Diskussionen über die Kinetik der Paraphenylendiamine und ebenso Herrn Prof. Dr. F. Dickert für die Hinweise die ESR-Spektroskopie betreffend.

Die Arbeit sehr erleichtert hat mir die Zusammenarbeit mit zahlreichen Kollegen, wobei ich insbesondere Herrn Dr. P. Pluschke für zahlreiche Diskussionen über den Elektronenaustausch danken möchte.

Ebenso hilfreich war die Zusammenarbeit mit Herrn C. A. Schiller, die zu unserer ersten gemeinsamen Veröffentlichung führte.

Herrn G. Stiegler danke ich für die Ausführungen der Computerberechnungen am Rechenzentrum der Universität.

Schliesslich möchte ich noch Frau A. Schmidt danken, die viele Zeichnungen angefertigt hat und die Arbeit geschrieben hat.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
II.	ESR-Spektren und ihre Auswertung	8
1.	Grundlagen und Messprinzip der ESR-Spektroskopie	8
2.	Bestimmung der Kopplungskonstanten; Anwendung der Autokorrelationsfunktion; Spektrens simulation	12
3.	Beispiel einer Hyperfeinaufspaltung am N,N,N',N'-Tetramethylparaphenylendiaminradikalkation	13
4.	Linienbreiten und Linienformen	14
1.	Die natürliche Linienbreite ΔH_{pp}^0	14
5.	Integrationsmethoden	20
6.	Bestimmung der Spektrenmomente $\nabla^{(n)}$	22
7.	Modulationskorrekturen	26
1.	Korrektur der Spektrenmomente	26
III.	Die verschiedenen Spinpolarisationsparameter	27
1.	Die McConnell-Beziehung	27
2.	Die Karplus-Fraenkel Beziehung	30
IV.	Die verschiedenen quantenchemischen MO-Verfahren zur Berechnung der Spindichten	33
1.	Das MO-Verfahren nach Hückel (HMO)	33
2.	Das McLachlan'sche SCF-MO-LCAO-Verfahren (POL-1)	38
3.	Modifizierte McLachlan Methode für Radikalkationen (POL-2)	39

V.	Experimentelles	41
1.	Das ESR-Spektrometer	41
2.	Das Messwerterfassungssystem	42
3.	Optische Messeinrichtung am Hohlraumresonator	44
4.	Herstellung von Radikalen unmittelbar vor der Messung	44
	1. Elektrochemische Zelle zur Darstellung von Radikalen	44
	2. Strömungsapparatur zur Darstellung von Radikalen	45
5.	Substanzen	47
	1. Paraphenylendiamine	47
	2. Darstellung der Semichinondiimine	51
	3. Darstellung der Chinondiimine	52
6.	Lösungsmittel	53
VI.	Messergebnisse	55
1.	Interpretation der ESR-Spektren	55
	1. Radikalkation des Paraphenylendiamins	62
	2. Radikalkation des N,N,N',N'-Tetramethylparaphenylendiamins	65
	3. Radikalkation des N,N,N',N'-Tetraethylparaphenylendiamins	69
	4. Radikalkationen des N,N-Dimethylparaphenylendiamins	70

5. Radikationen des N,N-Diethylpara-phenylendiamins	81
6. Radikalkation des 2,3,5,6-Tetramethyl-paraphenylendiamins	82
7. Radikalkation des 9,10-Diaminoanthracens	84
8. Radikalkationen der 2,3,5,6-Tetrahalogen-paraphenylendiamine (R = Cl,Br)	85
2. Die Konstitution der N-CH ₂ -R Gruppierung in den Radikalen von TEPPD (III), DEPPD (V) und TME-PPD (IX)	90
VII. Ermittlung der quantenchemischen Störparameter	92
1. Bestimmung der Spinpolarisationsparameter mit Hilfe der einfachen McConnell-Beziehung	100
2. Bestimmung der Spinpolarisationsparameter Q_N^N und Q_{CN}^N mit Hilfe der Karplus-Fraenkel Beziehung	104
3. Die Behandlung der Methylgruppe durch das Hyperkonjugationsmodell	105
4. Diskussion der Spinpolarisationsparameter	108
1. Der Parameter Q_{CH}^H	108
2. Die Parameter Q_N^N und Q_{CN}^N	110
3. Der Parameter Q_{NH}^H	113
5. Spindichteberechnungen mit aufwendigeren quantenchemischen Rechenmethoden (MNDO/2)	114

VIII.	Ergebnisse der Berechnungen und Korrelationen mit Molekülgrößen	116
1.	Die Ladungsdichte	116
2.	Die Energien der einzelnen Molekülorbitale	122
3.	Korrelation mit den Standardpotentialen der Paraphenylendiamine	130
4.	Korrelation der HOMO-Energien mit den entsprechenden Ionisierungspotentialen	135
5.	Korrelation von Valenzschwingungsfrequenzen und Kraftkonstanten aus IR-Spektren von Paraphenylendiaminen mit den entsprechenden Größen aus den quantenchemischen Berechnungen	140
6.	Korrelation mit den pK - Werten von Paraphenylendiaminen	150
IX.	Die Dimerisierungsgleichgewichte der Semi-chinondiiminradikale von Paraphenylendiaminen	155
X.	Deutung der Reaktionsgeschwindigkeit der alkalischen Deaminierung von Chinondiimin mit Hilfe von Orbitalbetrachtungen	163
XI.	Die Kinetik des Elektronenaustausches bei Paraphenylendiaminen	175
1.	Einleitung	
2.	Kinetik und Linienbreiten von ESR-Spektren	179
3.	Auswertung kinetischer ESR-Spektren	182

3.	1. Langsamer Austausch (slow exchange approximation)	183
	2. Schneller Austausch (fast exchange approximation)	188
	3. Korrektur der gemessenen Linienbreiten als Folge von Modulationsverbreiterungen	191
	4. Experimentelles	192
4.	Bestimmung von k_{exp}	192
	1. Übersicht	192
	2. Schneller Austauschfall	194
	3. Langsamer Austauschfall	197
5.	Wahre Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsprozesse des Elektronenaustausches	200
	1. Diffusionskorrektur der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten	200
	2. Berechnung der wahren Geschwindigkeitskonstanten	203
	3. Aktivierungsenergien und -entropien des Elektronenaustausches	207
	3.1. Die Aktivierungsenergien	207
	3.2. Die Aktivierungsentropien	210
	4. Diskussion	212
6.	Theorie der Elektronenübertragungsreaktion nach R. A. Marcus	212
	1. Innere Reorganisationsenergie	218

6. 2. Die äussere Reorganisationsenergie	222
7. Korrektur der Marcustheorie und Vergleich mit dem Experiment	226
1. Der Dreisphärenmodellansatz	226
2. Reorganisationsenergien für rotationsellipsoide Moleküle	229
8. Vergleich zwischen experimentellen Aktivierungsenergien und den berechneten Aktivierungsgrössen nach Marcus	233
1. Vergleich von experimentellen und berechneten Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $R + S^+ \rightleftharpoons S^+ + R$	237
2. Die Ermittlung des Reaktionsabstandes R aus den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten	240
3. Vergleich von gemessener und berechneter Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $S^+ + T^{++} \rightleftharpoons T^{++} + S^+$	243
9. Anwendung der Marcustheorie auf gemischte Redoxprozesse	245
XII. Anhang	250
1. Präparatives	
1. Darstellung von N,N-Diethylparaphenylen-diaminperchlorat	250
2. Darstellung von N,N,N',N'-Tetraethylparaphenylendiamin	250
3. Darstellung von 2,3,5,6-Tetrahalogenparaphenylendiamin (R=Cl,Br)	251
4. Darstellung von 9,10-Diaminoanthracen	252
5. Darstellung des Chinondiiminsalzes von N,N,N',N'-Tetramethylparaphenylendiamin	253

XII.2	Apparatives	254
2.1	Der Mikrowellenvorverstärker	254
2.2	Der Photometerdifferenzverstärker	255
2.3	Die Differenziereinheit zur Darstellung höherer Ableitungen von ESP-Spektren	256
2.4	Lineare Regressionsrechnung	257
XIII.	Zusammenfassung	258

Verwendete Symbole und Konstanten

a	grosse Halbachse des Rotationsellipsoids
a_i^X	Kopplungskonstante des Kerns Nr.i der Sorte X
A	Fläche unter einer ESR-Absorptionslinie
b_J	Besetzungszahl des Molekülorbitals J
c_J	LCAO-Koeffizient des Atoms im Molekülorbital J
c	Konzentrationseinheit, 1M
D_i	Diffusionskoeffizient des Teilchens i
$\vec{D}_{R,P}$	dielektrische Verschiebungsvektoren der Reaktanden R, bzw. der Produkte P
e_0	Elementarladung
E_a	Arrhenius Aktivierungsenergie
E_π	Gesamt- π -Elektronenenergie
ΔE	Energieunschärfe
f_j	Kraftkonstante der Bindung j
g_e	g-Faktor des Elektrons
g_N	g-Faktor des Kerns N
ΔG^*	Freie Aktivierungsenthalpie nach Marcus
$\Delta G^\ddagger$	Freie Aktivierungsenthalpie
ΔH^*	Aktivierungsenthalpie nach Marcus
$\Delta H^\ddagger$	Aktivierungsenthalpie
ΔH_{mod}	Modulationsamplitude
ΔH_{pp}^0	ESR-Linienbreite der 1.Ableitung ohne Austausch
ΔH_{pp}	ESR-Linienbreite der 1.Ableitung mit Austausch

H_i	Magnetfeld an der Stelle i
h_X	Coulomb-Störparameter der Atomgruppe X
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	Ionenstärke
IP_{vert}	vertikales Ionisierungspotential
IP_{ad}	adiabatisches Ionisierungspotential
I_k	Kernspinquantenzahl des Kerns k
J	Index des Molekülorbitals
K	Gleichgewichtskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
k_{diff}	Geschwindigkeitskonstante der diffusionskontrollierten Reaktion
k_B	Boltzmannkonstante
M	Molekulargewicht
m_s	Spinquantenzahl des Elektrons
m_I	Kernspinquantenzahl des Kerns I
N_L	Loschmidtkonstante
n	Brechzahl des Mediums
p_i	normierte Besetzungszahl der einzelnen Niveaus i
$P_{\mu\delta}$	allgemeine Bindungsordnung zwischen den Atomen μ und δ
Q_{XY}^X	Spinpolarisationsparameter für das Atom X in der Gruppierung XY
q_μ	Ladungsdichte am Atom μ
Δq_j	Änderung der Bindungskordinate j bei der untersuchten Reaktion
R	Gaskonstante

R	Reaktionsabstand der Teilchen
r_1	Radius des Teilchens 1
r_2	Radius des Teilchens 2
S^*	Aktivierungsentropie nach Marcus
$S^\ddagger$	Aktivierungsentropie
T	absolute Temperatur
T_1	Spin-Gitterrelaxationszeit
T_2'	Linienrelaxationszeit
w^R	Arbeit um die Reaktanden einander zu nähern
w^P	Arbeit um die Produkte voneinander zu entfernen
x_J	Energieeigenwertkoeffizient des Molekülorbitals J
$Y(H)_{L,G}$	ESR-Signalintensität als Funktion des Magnetfeldes H
$Y'(H)_{L,G}$	1. Ableitung der ESR-Signalintensität nach dem Magnetfeld H (L=Lorentz- und G=Gaussprofil)
α_X	Coulombintegral des Atoms oder der Atomgruppe X
β_{XY}	Resonanzintegral zwischen den Atomen X und Y
β_e	Bohrsches Magneton
β_n	Kernmagneton
γ_e	gyromagnetisches Verhältnis
ε_i°	Normalpotential der Substanz i
ε_0	absolute Dielektrizitätskonstante
ε	Dielektrizitätskonstante des Mediums
η	Viskosität
α	Transmissionsfaktor

λ_i	innere Reorganisationsenergie
λ_o	äussere Reorganisationsenergie
$\vec{\mu}_z$	z-Komponente des magnetischen Moments
ρ	Dichte der Substanz
μ	Atomposition
$\vec{\mu}$	Dipolmoment
$\pi_{i,k}$	Atom-Atompolarisation zwischen den Atomen i und k
$\pi_{i,l}$	Atom-Bindungpolarisation des Atom i durch die Bindung zwischen den Atomen i und l
ϕ_i^π	Spindichte des Atoms i
τ_N	Lebensdauer des Zustandes N
ϕ	Atomorbitalwellenfunktion
ψ	Molekülorbitalwellenfunktion
ω_c	in Kreisfrequenzeinheiten ausgedrücktes Magnetfeld

I. Einleitung

Als vor nunmehr über 100 Jahren C. Wurster ¹⁾ die nach ihm benannten Radikalkationen entdeckte, konnte er sicherlich nicht ahnen, welches langfristige Interesse an dieser Substanzklasse bestehen sollte. Obwohl der Radikalcharakter dieser Verbindungen erst ein halbes Jahrhundert später entdeckt wurde ²⁾, hat das Interesse an dieser Stoffklasse keineswegs nachgelassen. Einen gewichtigen Anteil daran hat sicher die Anwendung der Paraphenylendiamine als photographische Entwickler-substanzen. Bereits seit 1888 werden Phenylendiaminderivate zur Entwicklung photographischer Emulsionen verwendet ³⁾. Es wurde früh erkannt, daß sich mit diesen Verbindungen besonders feinkörnige Entwicklungsergebnisse erzielen lassen (sog. echte Feinkornentwickler).

Eine weit größere zusätzliche Bedeutung erhielten die genannten Substanzen durch ihre Fähigkeit farbgebende Entwicklungen zu vollziehen. Bei der Entwicklung von Farbfilmen erfolgt nämlich die Farbgebung durch geeignete Kupplersubstanzen mit den Oxidationsprodukten der Paraphenylendiamine ^{4,5)}.

Analoge Reaktionen werden bei der Haarfärbetechnik benutzt. Es hat sich gezeigt, daß die Radikalkationen von PPD mit den Proteinen der Haare Komplexe bilden können.

Eine Vielzahl aromatischer Amine ist als cancerogen erkannt worden und allgemeine Theorien dazu sind entwickelt worden ⁶⁾. Inzwischen ist auf Grund allergener Wirkungen ⁷⁾ der Gebrauch von Paraphenyldiaminen in Haarfärbemitteln stark angegriffen worden.

In mehreren Arbeiten wurde die Kinetik der Oxidation von Paraphenyldiaminen und dessen Folgereaktionen untersucht. Insbesondere Nickel und Jaenicke haben die Wirkungen verschiedener Oxidationsmittel und die sich anschliessende Deaminierung untersucht ⁸⁾.

Durch umfangreiche elektrochemische Untersuchungen an chinoiden Systemen gelang es bereits Michaelis et al. ⁹⁾ ein allgemeines Reaktionsschema für die Paraphenyldiamine zu erarbeiten. Demnach entstehen durch eine Einelektronenoxidation der Paraphenyldiamine (R) die, meist stark gefärbten Semichinondiimine (S) und in einer zweiten Oxidationsstufe die wiederum farblosen Chinondiimine (T). Dieses Reaktionschema ist in Abb. 1 dargestellt.

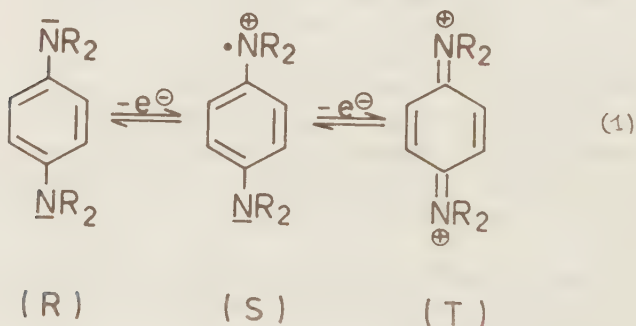
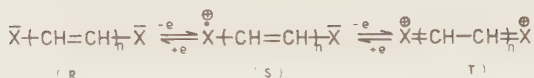


Abb. 1 Zweistufiges Redoxgleichgewicht der Paraphenyldiamine

Für die hier vorliegende Art von Redoxreaktionen sind allgemeine Reaktionsschemata entwickelt worden. Hünig ¹⁰⁾ hat für ein zweistufiges Reaktionsverhalten der beschriebenen Art folgendes

Schema vorgeschlagen, das für aprotische Lösungsmittel gilt:



R = reduzierte Form

S = semioxydierte Form

T = oxydierte Form

Je nach der Beteiligung der Endgruppe X unterscheidet man zwei Arten von Reaktionstypen, den Reaktionstyp nach Weitz oder Wurster.

So spricht man von einem normalen Wursterschen Redoxtyp, wenn die Endgruppen X des zweistufigen Redoxsystems ausserhalb eines cyclischen π -Systems liegen und das Gesamtsystem in der reduzierten Form aromatischen Charakter besitzt.

Bei einem Weitz-Typ liegen die Endgruppen X innerhalb eines cyclischen π -Systems.

Demnach gehören die hier untersuchten Paraphenylendiaminderivate (vgl. Abb. 1) dem Wursterschen Typ an.

Eine Erweiterung und Überprüfung des Michaelischen Konzeptes über semichinoide Verbindungen ist mit der Synthese und Untersuchung des 9,10-Diaminoantracens möglich. Dieses Molekül hat noch die "1,4"-Diaminogruppierung der Paraphenylendiamine, fällt aber durch seine beiden ankondensierten Benzolringe etwa aus dem Reaktionsschema nach Gl. () heraus.

Die Radikalkationen S sind stabil, wenn die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[S]^2}{[R] \cdot [T]}$$

der Reaktion (1) einen hohen Wert besitzt. Die Gleichgewichtskonstante K lässt sich aus den Normalpotentialen E_I^0 und E_{II}^0 bestimmen, falls diese nicht zu nahe beieinander liegen und nur das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ ($\approx \bar{E}_0$) ermittelt werden kann.

Mit Hilfe der optisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[S]^2}{[R] \cdot [T]} = \exp(\epsilon_{II}^0 - \epsilon_I^0) \cdot F/RT$$

ist es jedoch möglich, unter Ausnützung der Beziehung

$$\bar{E}_0 = (\epsilon_I^0 + \epsilon_{II}^0) / 2$$

die Normalpotentiale E_I^0 und E_{II}^0 einzeln anzugeben.

In neuester Zeit wurden die Prinzipien für die Stabilität organischer Kationen und Anionen auf Radikale erweitert ¹¹⁾. Carbokationen werden durch Elektronendonoren, Carbanionen durch Elektronenacceptorgruppen stabilisiert und neutrale Radikale - die formal zwischen Anionen und Kationen stehen - durch gleichzeitige Substitution mit Donor- und Acceptorgruppen.

Dieses Substitutionskonzept konnte auch auf geladene Radikale erweitert werden und führte zum Begriff der Radikophilie in Ergänzung

der Begriffe Nucleophilie und Elektrophilie. Die verschiedenen induktiven und mesomeren Eigenschaften der einzelnen Substituenten werden im Fall von Elektronenacceptoren mit "capto" und bei Elektronendonoren mit "dativ" bezeichnet ¹²⁾. So wird versucht, die Stabilität von Radikalen durch capto-dative Substituenteneffekte zu erklären.

Paraphenylendiamine, insbesondere das N,N,N',N'-Tetramethylparaphenylendiamin, werden als Modellsubstanzen für Untersuchungen verschiedenster Art verwendet. Das Spektrum der Arbeiten reicht von photochemischen Untersuchungen ¹³⁾ über Donator-Acceptor-Komplexe ¹⁴⁾ bis hin zu festkörpertheroretischen Arbeiten ¹⁵⁾. In den letzten beiden Jahrzehnten ist ein gesteigertes biochemisches Interesse an chinoiden Redoxsystemen festzustellen. Dabei tritt unter anderem die Elektronenübertragung an solchen Systemen in den Vordergrund, um damit ihr Reaktionsverhalten erklären zu können.

Schon bald nach der Entdeckung der ESR-Spektroskopie waren auch die Wursterschen Salze Gegenstand einiger resonanzspektroskopischer Untersuchungen. Bedingt durch die große Anzahl magnetischer Kerne und durch die Unzulänglichkeiten damaliger Spektrometer hat es allerdings bis in die Mitte der siebziger Jahre gedauert, ehe zum Beispiel das linienreiche ESR-Spektrum des N,N,N',N'-Tetramethylparaphenylendiamins (Wurstersches Blau) völlig interpretiert werden konnte. Die Zahl der veröffentlichten Fehlinterpretationen ist beachtlich ¹⁶⁾. Die wenigen ESR-Daten der unsymmetrisch substituierten Derivate ¹⁷⁾ des PPD sind bisher in der Literatur falsch dargestellt, wie in dieser Arbeit gezeigt wird.

Durch eine genaue Vermessung der ESR-Kopplungskonstanten lassen sich die Spindichten der einzelnen Atome ermitteln. Damit sind dann durch quantenchemische Berechnungen andere Molekülparameter zugänglich. Deren Kenntnis kann wiederum zur Interpretation des molekularen Reaktionsverhaltens herangezogen werden.

Mit der magnetischen Resonanzspektroskopie (NMR und ESR) ist eine einzigartige Möglichkeit gegeben den Elektronenübertritt zwischen einem Neutalmolekül und einem Radikalanion oder Kation zu untersuchen.

Während anorganische Austauschreaktionen dieser Art bereits seit längerem untersucht werden, (z.B. durch Isotopenmarkierung) ist die Ausdehnung der Untersuchungen auf organische Redoxsysteme erst vor einigen Jahren gelungen ¹⁸⁾.

Elektronenaustauschreaktionen gehören zu den elementarsten chemischen Reaktionen, für die es bereits gelungen ist theoretische Modelle zu erarbeiten ^{19,20)}. Dabei zeichnet sich die Theorie von Marcus ¹⁹⁾ besonders dadurch aus, daß sie experimentell leicht überprüfbare Korrelationen vorhersagt.

Der grundlegende Reaktionstyp des Elektronenaustauschs ist die homogene Austauschreaktion zwischen zwei gleichartigen Molekülen, die in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Dieser Reaktionstyp ist auch für theoretische Betrachtungen von besonderem Interesse, da gerade bei diesen Reaktionen einfache Näherungen bestens erfüllt werden.

Kennt man die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Austauschreaktionen, so sollte man mit den erwähnten Theorien in der Lage sein, die Geschwindigkeitskonstanten gemischter Redoxreaktionen auszuberechnen. Schließlich können die Untersuchungen solcher Elementarprozesse auch Einblicke in die beteiligten Phänomene liefern. Die Solvation, das quantenmechanische Tunneln des Elektrons und die Aktivierungsenergie dieser Reaktionen könnten besser verstanden werden. Gerade für die technisch wichtigen Paraphenylendiamine wäre eine solche Vorhersage wünschenswert.

Dementsprechend sollen mit dieser Arbeit Beiträge zur Klärung folgender Sachverhalte geleistet werden:

- 1.) Vollständige Interpretation der ESR-Spektren von Paraphenyldiaminen.
 - Ermittlung der Spindichten und quantenchemische Berechnung derselben.
 - Korrelation von Ergebnissen aus quantenchemischen Berechnungen mit experimentellen Daten.
- 2.) Elektronenübertragungsreaktionen an organischen Systemen.
 - Überprüfung der Theorien für Elektronenübertragung auf Grund ihrer Voraussagen.

II. ESR-Spektren und ihre Auswertung

II.1 Grundlagen und Messprinzip der ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektroskopie ist anwendbar auf paramagnetische Substanzen, somit auch auf die Radikale vom Typ der Semichinindiimine. Der Spin des freien Elektrons vom Radikal wird charakterisiert durch die Quantenzahl $s = 1/2$ und seine z-Komponente durch Spinquantenzahl $m_s = +1/2$ oder $m_s = -1/2$. Für beide Spinzustände sind folgende Bezeichnungen gebräuchlich:

$$\begin{array}{ll} m_s = +1/2 & \text{Spin aufwärts } (\uparrow) \\ m_s = -1/2 & \text{Spin abwärts } (\downarrow) \end{array} \quad (2)$$

Der Spin des Elektrons bedingt sein magnetisches Moment μ_e , dessen z-Komponente μ_e^z nur zwei Werte annehmen darf, entsprechend den Spinquantenzahlen m_s .

$$\mu_e^z = -m_s \cdot g_e \cdot \beta_e = \begin{cases} -1/2 g_e \beta_e \\ +1/2 g_e \beta_e \end{cases} \quad (3)$$

Hierhin bedeuten:

$$\beta_e = \frac{eh}{2mc} = (92.74096 \pm 0.00065) \text{ erg mT}^{-1}$$

(Bohrsches Magneton ²¹⁾)

$$g_e = (2.002319778 \pm 0.0000000062) \text{ der g-Faktor für das freie Elektron } ^{21)}.$$

Legt man ein äußeres Magnetfeld der Stärke $\cdot H$ in der z-Richtung an, so tritt eine Wechselwirkung zwischen diesem Feld und dem Moment μ_e des Elektrons auf, welche die Entartung der beiden Spinzustände aufhebt (Zeeman-Effekt).

Für die Wechselwirkungsenergie gilt die Formel:

$$E = \mu_e^z \cdot H = -m_S g_e \beta_e \cdot H \quad (4)$$

Für die zwei verschiedenen m_S -Werte ergeben sich zwei getrennte Energieniveaus mit der Energiedifferenz:

$$\Delta E = g_e \beta_e \cdot H = h\nu \quad (5)$$

Übergänge zwischen den beiden Zeemanschen Energieniveaus werden angeregt, wenn man das System einer elektromagnetischen Strahlung der Resonanzfrequenz ν aussetzt.

Ein gut aufgelöstes ESR-Signal eines Radikals in Lösung kann aus mehr als hundert Linien bestehen. Diese Aufspaltung des Signals, die als Hyperfeinstruktur bezeichnet wird, ist von der Stärke H des äußeren Magnetfeldes unabhängig. Sie rührt von der Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und magnetischen Kernen im Radikal her. Die Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und einem magnetischen Kern (Kernspinquantenzahl $I \neq 0$) wird als kleine Störung ΔE der Zeemanschen Niveaus betrachtet. ΔE setzt sich aus zwei Termen zusammen:

$$\Delta E = (\Delta E)_{\text{aniso}} + (\Delta E)_{\text{iso}} \quad (6)$$

Der anisotrope Term stellt die klassische Dipol-Dipol Wechselwirkung dar. In Lösung mittelt sich dieser Term infolge der Molekularbewegung bis auf einen kleinen von der Viskosität abhängigen Rest heraus.

Für die Hyperfeinstruktur der Radikale in Lösung ist ausschließlich der isotrope ("Fermi-Kontakt") Term verantwortlich.

Für ihn gilt:

$$\Delta E_{\text{iso}} = + \frac{8}{3} \pi \cdot g_e \beta_e \cdot g_N \beta_N (m_S \cdot m_I) \cdot g(\underline{r}=0) \quad (7)$$

mit der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$g(\underline{r}) = \psi(\underline{r}) \cdot \psi^*(\underline{r}) \quad (8)$$

Unter Berücksichtigung des Drehimpulserhaltungssatzes ergeben sich noch die Auswahlregeln $m_S = \pm 1$ und $m_I = 0$ der ESR-Spektroskopie.

Im allgemeinen geben n äquivalente Kerne der Spinquantenzahl I zu $(2nI + 1)$ äquidistanten Hyperfeinlinien Anlaß. Weist ein Radikal k Sätze von je n_k äquivalenten Kernen mit den Spinquantenzahlen I_k auf, so beträgt die Gesamtzahl N der zu erwartenden Linien:

$$N = \prod_k (2n_k I_k + 1) \quad (9)$$

Die wichtigste Information über die Konstitution eines Radikals enthalten die Abstände zusammengehöriger Multipletlinien, d.h. die Kopplungskonstanten. Aus den Kopplungskonstanten lassen sich Aussagen über Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den einzelnen Atomen eines Radikals treffen. Der zugrundliegende

Mechanismus, der diesen Zusammenhang liefert, ist die $\sigma - \pi$ Spinpolarisation. Die Kopplungskonstante a_H eines α -Protons ist proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an dem Kohlenstoffatom, welches das α -Proton trägt. Dies ist der Inhalt der McConnell-Beziehung^{22,23}).

$$a^H = Q_{CH}^H \cdot \rho^\pi \quad (10)$$

Q_{CH} ist ein Parameter, dessen Betrag zwischen 10 und 30 Gauss liegt²⁴).

Der Zusammenhang zwischen experimentell erhaltenen Größen und theoretischen Parametern besteht darin, daß die Spinpopulation mit den Koeffizienten c_i eines MO-LCAO Ansatzes gekoppelt ist.

Zur Aufzeichnung eines Spektrums wird in der ESR-Spektroskopie meistens das Magnetfeld H linear verändert und die eingestrahlte Hochfrequenz ν wird konstant gehalten. Um die Auflösung eines Spektrums zu erhöhen ist es nötig die 1. Ableitung des Absorptionssignals aufzuzeichnen. Dies geschieht mit Hilfe der Modulationstechnik. Um ein unverzerrtes Signal in der 1. Ableitung zu erhalten ist es notwendig die Modulationsamplitude ΔH_{mod} kleiner zu wählen als die halbe Linienbreite ΔH_{pp} . Diese Bedingung lässt sich in der Praxis nicht immer erfüllen, da die Signalintensität Y' proportional zur Modulationsamplitude ΔH_{mod} ist. Überschreitet die Modulationsamplitude die experimentelle Linienbreite müssen Modulationskorrekturen angebracht werden um die wahre Linienbreite ΔH_{pp} zu erhalten.

II.2. Bestimmung der Kopplungskonstanten; Anwendung der Autokorrelationsfunktion; Spektrensimulation

Durch die große Anzahl magnetischer Kerne in den PPD-Derivaten werden die ESR-Spektren sehr kompliziert, sodass eine Auswertung von Hand in den seltensten Fällen möglich ist. Zur Ermittlung der ESR-Kopplungskonstanten wurde das Autokorrelationsverfahren herangezogen.

Die Autokorrelationsfunktion $A(\Delta H)$

$$A(\Delta H) = \int_{-\infty}^{+\infty} Y'(H) Y'(H - \Delta H) dH \quad (11)$$

besitzt immer dann ein Maximum, wenn im experimentellen ESR-Spektrum $Y'(H)$ einzelne Periodizitäten (Kopplungskonstanten) auftreten. Vielfache dieser Periodizitäten werden in der Autokorrelationsfunktion durch Nebenmaxima angezeigt. Die einzelnen Maxima der Autokorrelationsfunktion liefern somit Anhaltspunkte für mögliche Kopplungskonstanten.

Mit einem so erhaltenen Satz von Kopplungskonstanten lässt sich ein ESR-Spektrum vollständig simulieren und mit dem experimentellen ESR-Spektrum vergleichen. Die Simulation der ESR-Spektren erfolgte mit einem Microcomputer. Das hierfür entwickelte Basic-Programm lehnt sich im wesentlichen an eine Arbeit von Maki und Stone²⁵⁾ an. Das verwendete Basic-Programm ist in der Lage isotrope ESR-Spektren mit maximal 25 Wasserstoffatomen ($I=1/2$) und 10 Atomen des Kernspins $I=1$ zu simulieren²⁶⁾. Das Simulationsprogramm gestattet eine beliebige Dehnung des berechneten Spektrums, sowie eine freie Wahl der Linienbreite und der Spektrenhöhe.

II.3 Beispiel einer Hyperfeinstrukturaufspaltung am N,N,N',N'-Tetramethylparaphenylendiamin

Am Beispiel des ESR-Spektrums von N,N,N',N'-Tetramethylparaphenylendiamins soll die Komplexität der Hyperfeinstrukturaufspaltung erklärt werden.

Dieses Molekül besitzt 12 äquivalente Methylprotonen ($I=1/2$), 4 Ringprotonen und 2 Stickstoffatome ($I=1$). Nach Gl.(9) ergibt sich daraus ein ESR-Spektrum mit 325 Einzellinien. Dieses Spektrum lässt sich nicht mehr einfach von Hand auswerten, man benötigt zumindest eine Strichspektrenrekonstruktion um die einzelnen Aufspaltungsmuster zu erkennen. Einen Anhaltspunkt für die einzelnen Kopplungskonstanten liefert die Auswertung der bereits erwähnten Autokorrelationsfunktion. Die Autokorrelationsfunktion für das ESR-Spektrum von N,N,N',N'-Tetramethylparaphenylendiamin hat Maxima bei 0.199 mT, bei 0.677 mT und bei 0.705 mT. Diese Maxima sind am stärksten ausgeprägt und geben somit die stärksten Hinweise auf mögliche Kopplungskonstanten. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu einzelnen Sätzen von Atomen lässt sich aus vorweggenommenen theoretischen Berechnungen entnehmen, welche die ungefähren Spindichten liefern. Zusätzlich geben die Multipllett-aufspaltungen gemäss der Pascalschen Verteilung Hinweise auf die Zuordnung der einzelnen Kopplungskonstanten.

Eine Strichspektrenrekonstruktion ist für das ESR-Spektrum des N,N,N',N'-Tetramethylparaphenylendiamin in den Abbildungen (14a)-(14c) zusammengestellt. Die Autokorrelationsfunktion und das experimentelle ESR-Spektrum sind zusammen mit einer vollständigen Spektrensimulation in den Abbildungen (15)-(17)* dargestellt.

*) s. S.66-68.

II.4 Linienbreiten und Linienformen

II.4.1 Die natürliche Linienbreite ΔH_{pp}^0

Für die Auswertung der Messungen des Elektronentransfers war es nötig sowohl die natürliche Linienbreite ΔH_{pp}^0 , als auch die Linienform zu bestimmen.

Da in der ESR-Spektroskopie aus Gründen der Empfindlichkeit stets die 1. Ableitung der Absorption $Y(H)$ nach der Magnetfeldstärke H aufgezeichnet wird, gelten folgende Zusammenhänge. (vgl. Abb. 2)

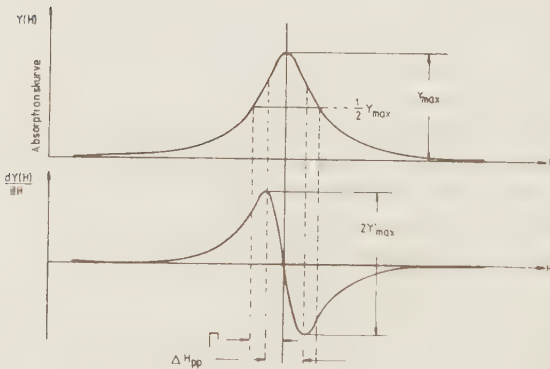


Abb. 2 Linienformparameter

ΔH_{pp} : Linienbreite der 1. Ableitung, gemessen von "peak to peak"

ΔH_{pp}^0 : natürliche Linienbreite

Γ : Halbwertsbreite

γ_e : gyromagnetisches Verhältnis

Zwischen der Halbwertsbreite Γ und der Linienbreite ΔH_{pp} besteht folgender Zusammenhang, wenn es sich um eine Lorentzlinie handelt (siehe Gl.(15)):

$$H_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}} \Gamma \quad (12)$$

Treten keine zusätzlichen Linienverbreiterungen auf, so ist Γ gegeben durch die reziproke Relaxationszeit T_2 .

$$\Gamma \cdot \gamma_e = \frac{1}{T_2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta H_{pp} \cdot \gamma_e \quad (13)$$

wobei sich T_2 selbst wiederum aus der Spin-Spinrelaxationszeit T_2' und der Spin-Gitterrelaxationszeit T_1 zusammensetzt.

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} \quad (14)$$

Der Faktor 2 in Gl. (14) kommt von der mittleren Leben Zustände, die durch $2T_1$ gegeben ist. Für stabile organische Radikale in Lösung ist die Spin-Gitterrelaxation T_1 infolge der äußerst kleinen Spin-Bahn-Kopplungen sehr viel größer als die Spin-Spinrelaxationszeit T_2' .

Um die natürliche Linienbreite ΔH_{pp}^0 zu bestimmen, ist die Einhaltung gewisser experimenteller Bedingungen äusserst wichtig. Der gelöste Sauerstoff der Luft muss vollständig aus dem Lösungsmittel entfernt werden. Die Löslichkeit des im Grundzustand als paramagnetisches Triplettmolekül vorliegenden Sauerstoffs ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gross, daß das magnetische Rauschen stark erhöht wird und die Linienbreite beträchtlich vergrössert wird. (27)

Die Radikalkonzentration ist so niedrig zu halten, daß sich die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung herausmittelt und keinen Beitrag zu einer Linienverbreiterung liefert. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung nimmt bekanntlich mit $1/r^3$ ab. Daher ist für die Erzielung hochaufgelöster ESR-Spektren eine geringe Radikalkonzentration erforderlich.

Ein dritter Effekt, der Heisenberg'sche Spin-Spin-Austausch, vergrössert ebenfalls die Linienbreite, falls Radikalkonzentrationen grösser als $5 \cdot 10^{-4} M$ vorliegen: Die Wahrscheinlichkeit, daß zwei ungepaarte Elektronen (1) und (2) ihre Spins $m_s(1)=+1/2$ und $m_s(2)=-1/2$ gegenseitig austauschen zu $m_s(1)=-1/2$ und $m_s(2)=+1/2$ (Pake-Tuttle-Effekt) ist umso grösser, je kleiner ihr mittlerer Abstand ist. Da der gegenseitige Spinaustausch die Lebensdauer eines Zustandes reduziert, muss er entsprechend der Heisenberg'schen Unschärferelation zu einer Unschärfe in der Energie, sprich Linienbreite führen.

Zur Erzielung einer gut aufgelösten Hyperfeinstruktur, deren Einzelkomponenten oft nur 0.0003 mT auseinander liegen, ist es daher nötig, die Konzentration etwa $1 \cdot 10^{-4} M$ oder geringer zu wählen.

Weiterhin ist sicherzustellen, daß bei der Aufnahme des Spektrums keine Sättigungsverbreiterung eintritt. Die Signalintensität ist proportional der Wurzel aus der Mikrowellenleistung, bis eine

Sättigung erreicht ist ²⁸⁾. Nur in einem Bereich ausserhalb der Sättigung ist ein unverzerrtes Spektrum zu erhalten. Wird nämlich die Probe einer zu starken Mikrowellenleistung ausgesetzt, dann ist die Spin-Gitterrelaxation nicht mehr in der Lage eine Besetzung der Zeemann-Niveaus gemäss der Boltzmannverteilung aufrecht zu erhalten.

Das Sättigungsverhalten der einzelnen Substanzen muß zu Beginn der Untersuchungen jeweils einzeln ermittelt werden.

Die Linienbreite einer ESR-Komponente lässt sich entweder direkt mit Hilfe eines NMRgaussmeters ausmessen, oder durch die Eichung des Magnetfeldes mit einer Vergleichssubstanz feststellen ²⁹⁾.

II.4.2 Bestimmung der Linienformen

Eine ESR-Absorptionslinie kann entweder durch eine Lorentzlinie

$$Y_L = Y_{\max} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (H - H_i)^2} \quad (15)$$

oder durch eine Gausslinie

$$Y_G = Y_{\max} \exp \left[\frac{(-\ln 2) (H - H_i)^2}{\Gamma^2} \right] \quad (16)$$

beschrieben werden.

Zur Untersuchung der Linienform wurden die 1. Ableitungen von Y_G und Y_L nach dem Magnetfeld H

$$Y_L' = \frac{dY_L}{dH} = -Y_{\max} \cdot \frac{2 \Gamma^2 \cdot (H-H_i)}{[\Gamma^2 + (H-H_i)^2]^2} \quad (17)$$

und

$$Y_G' = \frac{dY_G}{dH} = -Y_{\max} \cdot \frac{2 \ln 2 (H-H_i)}{\Gamma} \exp \left[\frac{(-\ln^2)(H-H_i)^2}{\Gamma^2} \right] \quad (18)$$

in eine lineare Form transformiert ²⁹).

Eine einfache Umformung von Gl. (17) und Gl. (18) ergibt die gewünschten linearen Zusammenhänge:

$$\frac{(H-H_i)}{Y_2'} = \frac{\Gamma}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \Gamma} (H-H_i)^2 \quad (19)$$

und

$$\ln \left(\frac{Y_G'}{(H-H_i)} \right) = \ln \left(-Y_{\max} \frac{2 \ln^2}{\Gamma^2} \right) - \frac{\ln^2 (H-H_i)^2}{\Gamma^2} \quad (20)$$

Für eine Lorentzkurve sollte also die Auftragung von $(H-H_r)/Y_L'$ gegen $(H-H_r)^2$ und für eine Gausslinie die Auftragung von $\ln((Y_G'/H-H_r))$ gegen $(H-H_r)^2$ jeweils eine Gerade liefern.

Eine Untersuchung der Linienform ist deswegen wichtig, weil die Gleichungen zur Auswertung des Elektronentransfers für ein Lorentzprofil abgeleitet worden sind.

Mit Hilfe der Messwerterfassungsanlage, wie sie in Abschnitt II.6.1 geschildert ist, wurden die verschiedenen Komponenten eines ESR-Spektrums im Bezug auf die Gleichungen (19) und (20) hin überprüft. Die Ergebnisse einer linearen Korrelationsanalyse zeigen, dass für alle untersuchten Radikalkationen eine Lorentzlinienform vorlag. Der Korrelationskoeffizient, ein Mass für die Abweichung der Kurve von der Idealform, war nie kleiner als 0.986.

II.5. Integrationsmethoden

Bei vielen Untersuchungen war es nötig, daß die Radikalkonzentrationen während der Messung konstant blieben. Da die Fläche unter einer ESR-Absorptionslinie proportional der Konzentration an Radikalen ist, wurde ein ausführliches Integrationsprogramm entwickelt.

Da zur Bestimmung der Fläche eine zweifache Integration der experimentellen Kurve nötig ist und da die Basislinienabweichung das Ergebnis sehr stark beeinflußt, ist die Konzentrationsbestimmung über die Fläche in der ESR-Spektroskopie sehr problematisch.

In zahlreichen Arbeiten ³⁰⁾ sind verschiedene Methoden zur Verbesserung der Integration vorgeschlagen worden. Als mit Abstand bestes Verfahren hat sich die elektronische Integration mittels eines Computers herausgestellt. Wichtig ist allerdings die Durchführung einer Basislinienkorrektur ³¹⁾.

Das Integrationsverfahren sei im folgenden kurz dargestellt. ³²⁾
Abb. (3) ^{*} zeigt eine ESR-Absorptionslinie, wobei $dY/dH = Y'$ die Signalintensität der 1. Ableitung des ESR-Spektrums ist. H bezeichnet das Magnetfeld, das während der Messung verändert wird.

*) s. S.24.

Die Bedingung für eine exakt waagrecht verlaufende Basislinie lautet demnach für m äquidistante Messpunkte

$$\sum_{i=1}^m Y_i' = 0 \quad (21)$$

Experimentell ist nun meistens eine Basisliniendrift vorhanden, die mathematisch durch die Korrektur b_1 berücksichtigt wird, sodaß gilt

$$\sum_{i=1}^m (Y_i - b_1) = 0 \quad (22)$$

wobei sich b_1 berechnet nach

$$b_1 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m Y_i' \quad (23)$$

Die Fläche A unter der Absorptionskurve ist damit gegeben durch

$$A = (H_i - H_{i-1})^2 \sum_{i=1}^m i (Y_i' - b_1) \quad (24)$$

Nur mit Hilfe eines Microcomputers ist es möglich die Integration mit so geringen Schrittweiten durchzuführen, daß übergrosse Fehler vermieden werden.

II.6. Bestimmung der Spektrenmomente $\bar{\nu}^{(n)}$

Für die Auswertung kinetischer ESR-Spektren des Elektronenaustausches ist es unter anderem nötig die sogenannten 2. und 4. Momente $\bar{\nu}^{(2)}$ und $\bar{\nu}^{(4)}$ zu kennen.

Falls sich die Spektren völlig auflösen lassen und falls es weiterhin möglich ist die Kopplungskonstanten zu bestimmen, dann errechnen sich die Momente nach folgenden einfachen Gleichungen:

$$\text{2. Moment: } \bar{\nu}^{(2)} = \sum_i p_i H_i^2 \quad (25)$$

$$\text{4. Moment: } \bar{\nu}^{(4)} = \sum_i p_i H_i^4 \quad (26)$$

- p_i ist die normierte Besetzungszahl der Niveaus und leitet sich aus den binomialen Verteilungsschema ab.
- H_i ist das Magnetfeld an der Resonanzstelle i .

Besitzt das untersuchte Radikal eine grosse Anzahl nichtäquivalenter magnetischer Kerne, so ist das resultierende ESR-Spektrum sehr linienreich, meist nur teilweise aufgelöst und manchmal auch inhomogen verbreitert. Gleichungen (25) und (26) sind dann für die Berechnung von $\bar{\nu}^{(2)}$ und $\bar{\nu}^{(4)}$ nicht anwendbar.

Ausgehend von der Definition Van Vleck's ³³⁾ für die Momente der Spektren, die für eine Lorentzkurve folgendermaßen aussieht,

$$\bar{\nu}^{(n)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(H) \cdot H^n dH \quad (27)$$

haben bereits Purcell und Pake ³⁴⁾ bei ihrer Analyse von NMR-Spektren eine allgemeine Beziehung zur Ermittlung von Momenten höherer Ordnung n abgeleitet. Falls das experimentelle Spektrum, wie in der ESR-Spektroskopie üblich, durch die 1. Ableitung $\gamma'(H)$ gegeben ist, lassen die verschiedenen Momente folgendermaßen berechnen:

$$\nabla^{(n)} = -\frac{1}{n+1} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma'(H) \cdot H^{n+1} dH \quad (28)$$

Daraus erhält man die benötigten 2. und 4. Momente durch geeignete Integration der experimentellen ESR-Spektren:

$$\nabla^{(2)} = -\frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} (H-H_0)^3 \cdot \gamma'(H-H_0) dH \quad (29)$$

$$\nabla^{(4)} = -\frac{1}{5} \int_{-\infty}^{+\infty} (H-H_0)^5 \cdot \gamma'(H-H_0) dH \quad (30)$$

Beide Momente müssen noch auf die Fläche der Absorptionslinie normiert werden:

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(H) dH = -\int_{-\infty}^{+\infty} \gamma'(H-H_0) \cdot (H-H_0) dH \quad (31)$$

Ein grosser Vorteil bei dieser Art von Momentenberechnung liegt darin, daß es nicht nötig ist ein vollständig aufgelöstes Spektrum zu besitzen ³⁵⁾ und daß sie auch anwendbar ist, wenn das Spektrum

experimentell übermoduliert werden muß.^{*)} Die Gleichungen (29) und (30) gelten in der dargestellten Form nur für den Fall, daß das Zentrum des experimentellen Spektrums genau bei der eingestellten Magnetfeldstärke H_0 liegt. Dies ist natürlich meistens nicht der Fall, sondern das Zentrum ist gegenüber H_0 verschoben (vgl. Abb 3). Da ein NMR-Gaussmeter zur der Messung der aktuellen Magnetfeldstärke nicht zur Verfügung stand, wurde das Spektrum durch die Berechnung der Verschiebung b_2 so korrigiert, daß das Zentrum in H_0 zu liegen kam.

Die Korrektur b_2 ist gegeben durch ³²⁾:

$$b_2 = \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^m (H_i - H_0)^2 (Y' - b_1)}{\sum_{i=1}^m (H_i - H_0) (Y' - b_1)} \quad (32)$$

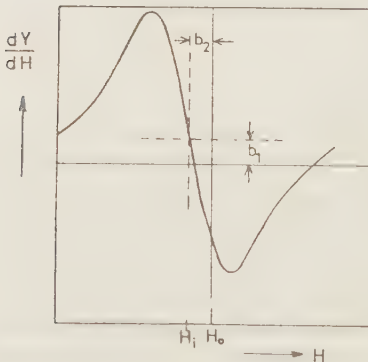


Abb. 3 ESR-Linie mit den Korrekturgrößen b_1 und b_2 .

* vgl. [17], S. 26

Zusammen mit den Korrekturen b_1 und b_2 können die Berechnungen der 2. und 4. Momente an den abgespeicherten Spektren mit Hilfe eines Mikrocomputers durchgeführt werden.

Dass diese Methode zuverlässige Ergebnisse liefert zeigt Tab. 1. Mit den ESR-Spektren von PPD(I) und TMPPD(II), deren Kopplungskonstanten vollständig bekannt sind, wurden jeweils nach Gl.(25,26) und Gl.(29,30) die verschiedenen Momente berechnet und miteinander verglichen.

Ein Vergleich der Ergebnisse ist in Tab.(1) dargestellt.

Tab. 1 Vergleich der 2. und 4. Momente von ESR-Spektren, berechnet nach Gl.(25,26) und Gl.(29,30). Die 2.Momente sind in mT^2 und die 4.Momente in mT^4 angegeben.

Substanz	nach Gl.(25)	nach Gl.(29)	nach Gl.(26)	nach Gl.(30)
PPD (I)	7.603	7.668	$1.56 \cdot 10^3$	$1.53 \cdot 10^3$
TMPPD (II)	20.612	20.730	$1.21 \cdot 10^4$	$1.23 \cdot 10^4$

Der Vergleich zeigt, dass sich die früher beschriebenen Schwierigkeiten bei der Integration von ESR-Spektren im Bezug auf die Momentenberechnung durch den Einsatz von Microcomputern beheben lassen.

II.7. Modulationskorrekturen

II.7.1. Korrektur der Spektrenmomente

Muss man ein Spektrum mit einer Modulationsamplitude aufnehmen, die grösser ist als die Linienbreite einer Einzellinie so erhält man vorgetäuschte Linienverbreiterungen und Verzerrungen.

Die Gleichungen (29) und (30) lassen sich auch dann anwenden, wenn übermodulierte Spektren vorliegen. Für diesen Fall hat Halbach³⁶⁾ eine Korrekturgleichung angegeben.

$$\nabla_o^{(2)} = \nabla^{(2)} - \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi \nu_{\text{mod}}}{\gamma_e} \right)^2 - \frac{1}{4} \Delta H_{\text{mod}}^2 \quad (33)$$

- $\nabla_o^{(2)}$ korrigiertes 2. Moment.
- $\nabla^{(2)}$ 2. Moment, erhalten mit der experimentellen Modulationsamplitude ΔH_{mod} .
- γ_e gyromagnetisches Verhältnis
- ν_{mod} Modulationsfrequenz (100 kHz)
- ΔH_{mod} experimentelle Modulationsamplitude mit der das Spektrum aufgezeichnet wurde $[10^{-4}\text{T}]$.

Zusammen mit den Korrekturen kann die Berechnung der 2. und 4. Momente mit den abgespeicherten Spektren durch einen Microcomputer ausgeführt werden.

III. Die verschiedenen Spinpolarisationsparameter

III.1 Die McConnell-Beziehung

Wie bereits in Abschnitt II.1 beschrieben besteht zwischen der gemessenen ESR-Kopplungskonstanten a_i^H eines aromatischen Protons und der Spindichte ρ_i^π die McConnell-Beziehung ³⁷⁾

$$a_i^H = Q_{CH}^H \rho_i^\pi \quad (34)$$

wobei ρ_i^π die Spindichte am Kohlenstoffatom i ausdrückt. In erster Näherung ist ρ_i^π durch die Quadrate der LCAO-Koeffizienten gegeben. Die σ - π Wechselwirkungskonstante Q_{CH}^H beschreibt die Spinpolarisation einer σ -CH-Bindung und damit die Wechselwirkung des ungepaarten Spins mit den 1s-Wasserstofffunktionen.

In erster Näherung gelten ähnliche Beziehungen wie die McConnell-Gleichung (34) auch für die Kopplungskonstanten a^N des Stickstoffs, $a_{NH_2}^H$ der Aminoprotonen und $a_{NMe_2}^H$ der Dimethylaminoprotonen:

$$a^N = Q^N \rho_N^\pi \quad (35)$$

$$a_{NH_2}^H = Q_{NH_2}^H \rho_N^\pi \quad (36)$$

$$a_{NMe_2}^H = Q_{NMe_2}^H \rho_N^\pi \quad (37)$$

Es ist bekannt, daß die Bestimmung eines allgemeinen Satzes von Q_N^X -Parametern beträchtliche Schwierigkeiten bereitet ²⁷⁾.

Aus verschiedenen Messungen an vielen N-haltigen Radikalen (N-Heterocyclen, Nitro- und Nitrilverbindungen) ist die Folgerung gezogen worden, daß für Radikale mit verschiedenen Stickstofffunktionen jeweils spezielle Q-Werte benützt werden müssen. Dabei ist es wichtig, daß ähnliche Radikale nur dann zu einer gemeinsamen Gruppe zusammengefasst werden können, wenn sie bezüglich der auftretenden Hybridisierung, Ladung etc. vergleichbar sind.

Für die Berechnung der Spindichten ρ_i^π in der McConnell-Gleichungen (34-37) stehen die verschiedensten quantenchemischen Rechenmethoden zur Verfügung. Die gebräuchlichsten Verfahren sind die nach Hückel ³⁸⁾, McLachlan ³⁹⁾ oder Pariser, Pople und Parr (PPP) ⁴⁰⁾. Je nach Methode liefern sie einen Q_{CH}^H -Wert der für Radikalkationen zwischen 2,5 mT und 3,5 mT liegt.

McLachlan konnte zeigen, daß das ungepaarte Elektron am Kohlenstoff eines aromatischen Rings auch mit einer Methylgruppe am Ring wechselwirkt und somit eine der Gleichung (34) analoge Beziehung besteht ⁴¹⁾.

$$a_{CH_3}^H = Q_{CCH_3}^H \rho_c^\pi \quad (38)$$

Gleichung (38) setzt dabei eine freie Drehbarkeit der Methylgruppe voraus.

Ist diese freie Drehbarkeit nicht gegeben, so ist nach Heller und McConnell ⁴²⁾ auf Vorschlag von Symons ⁴³⁾ eine $\cos^2\delta$ Abhängigkeit der Methylprotonenkopplung zu berücksichtigen.

$$a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = B_0 + B \langle \cos^2 \delta \rangle \cdot g_i^{\pi} \quad (39)$$

Der Winkel δ zwischen der C-H-Bindung und dem π -Orbital des Ringkohlenstoffatoms ist somit aus Gleichung (39) zu bestimmen. (vgl. Abb. 4)

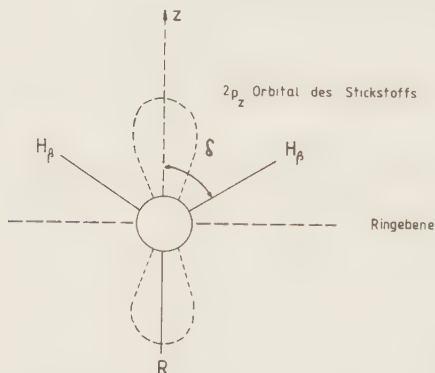


Abb. 4 Zur Geometrie der N-CH₂-R Gruppe

Eine Ableitung von Gl. (39) mit dem Mittelwert von $\langle \cos^2 \delta \rangle$, ist vom Maki und Stone⁴⁴⁾ auf quantenmechanischer Basis angegeben worden. Dem Modell liegt eine Annahme über ein $\sin^2 \delta$ abhängiges Barrierenpotential zugrunde. Die Konstante B_0 kann experimentell als sehr klein ($-0,11-0,43$ mT) bestimmt werden²⁵²⁾, so daß sie gegenüber $B(4-5$ mT) vernachlässigt werden kann.

Bei Radikalen in Lösung liefert Gl.(31) natürlich nur einen Mittelwert der Winkelfunktion $\cos^2 \delta$. Für eine frei rotierende Methylgruppe wird $\cos^2 \delta = 0.5$ und Gl.(31) geht wieder in Gl.(30) über, wenn $Q_{\text{CCH}_3}^{\text{H}} = B/2$ ist. Um Aussagen über den Mittelwert von $\cos^2 \delta$ treffen zu können haben McKinney und Geske⁴⁵⁾ einen sogenannten R-Wert definiert. Wendet man diese Definition auf die Paraphenylendiamine an, so ist der R-Wert das Verhältnis der Kopplungskonstanten des β -Protons einer CH_2 -R Gruppe zu der Kopplungskonstanten des entsprechenden Protons einer frei rotierenden Methylgruppe.

$$R = \frac{\langle \cos^2 \delta \rangle}{0.5} = \frac{a_{\text{N-CH}_2\text{-R}}^{\text{H}_\beta}}{a_{\text{NCH}_3}^{\text{H}}} \quad (40)$$

Mit Gl.(40) lässt sich die sterische Hinderung einer $-\text{NR}_2$ Gruppe im Vergleich zur ungehinderten $-\text{NMe}_2$ Gruppierung erfassen.

III.2. Die Karplus-Fraenkel Beziehung

Für das Kohlenstoffisotop ^{13}C zeigten Karplus und Fraenkel⁴⁶⁾, daß die Kopplungskonstante nicht nur von der direkten Spindichte ρ_{C}^π abhängt, sondern auch von der Spindichte der benachbarten Atome X_i . Diese Beziehung lässt sich auch auf Stickstoffatome übertragen. Dann lautet die Karplus-Fraenkel Beziehung für

beliebige Nachbarn

$$a^N = (S^N + \sum_i Q_{NX_i}^N) \cdot \rho_N^\pi + Q_{CN}^N \cdot \rho_C^\pi \quad (41)$$

Im speziellen Fall einer Aminogruppierung wird dann daraus:

$$a^N = (S^N + 2 \cdot Q_{NH}^N + Q_{NC}^N) \cdot \rho_N^\pi + Q_{CN}^N \cdot \rho_C^\pi \quad (42)$$

Dabei berücksichtigt S^N die Spinpolarisation mit dem 1s-Elektron des Stickstoffatoms, Q_{NH}^H ist der Polarisationsparameter für die sp^2 -Orbitale des Stickstoffs mit den gebundenen Wasserstoffatomen. Q_{CN}^N drückt die Spinpolarisation der Einfachbindung zwischen Stickstoff und dem aromatischen Kern aus.

Da es in gegebenen Fall keine Möglichkeit gibt, die Parameter S^N und $Q_{NX_i}^N$ zu bestimmen, wird Gl.(42) mit der Vereinfachung

$$(S^N + \sum_i Q_{NX_i}^N) = Q_N^N \quad (43)$$

zusammengefasst zu:

$$a^N = Q_N^N \cdot \rho_N^\pi + Q_{CN}^N \cdot \rho_C^\pi \quad (44)$$

Unter der begründeten Annahme, daß Q_{CN}^N klein ist ²⁷⁾ gegenüber Q_N^N folgt daraus unmittelbar die vereinfachte McConnell-Gleichung (35).

Theoretisch berechnete Zahlenwerte für die Parameter Q_N^N und Q_{CN}^N liegen nicht vor, da die erforderlichen Austauschintegrale zu wenig bekannt sind. Experimentelle Angaben bei verschiedenartigen Substanzen liefern Werte zwischen 1,8 und 3,0 mT für Q_N^N ⁴⁷⁾, und für Q_{CN}^N ^{27,48)} liegen die Werte sogar zwischen -0,4 und +0,9 mT.

Dohrmann ⁴⁹⁾ hat die Parameter der Karplus-Fraenkel Beziehung für N,N'-Dihydropyrimidiny- und N,N'-Dihydropyrazinyradikale experimentell unter Ausnützung des Spinerhaltungssatzes bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit werden die verschiedenen Spinpolarisationsparameter für die Reihe der Paraphenylendiamine bestimmt.

IV. Die verschiedenen quantenchemischen MO-Verfahren zur Berechnung der Spindichten

IV.1. Das MO-Verfahren nach Hückel (HMO)

Es gibt ausführliche Abhandlungen über die HMO-Theorie,^{38,50,51)} so daß hier nur skizzenhaft die wichtigsten Voraussetzungen der Methode angedeutet werden, um die Grenzen und Schwierigkeiten des Verfahrens besser erkennen zu können.

Die HMO-Methode geht von der Separation des σ -System vom π -Bindungsgerüst aus. Die Wellenfunktionen ψ_{MO} der Molekülorbitale (MO) ergeben sich als eine Linearkombination von Atomorbitalwellenfunktionen ϕ_{μ} .

$$\psi_{MO} = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu} \phi_{\mu} \quad (45)$$

Die Atomorbitale sind im Fall von aromatischen Elektronensystemen die $2p_z$ -Wellenfunktionen der Kohlenstoffatome. Die Basisfunktionen (AO's) sind orthonormiert.

$$\langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (46)$$

In den Wechselwirkungsintegralen $\langle \phi_{\mu} | \hat{\mathcal{H}}_H | \phi_{\nu} \rangle$ wird der Hückel-Operator $\hat{\mathcal{H}}_H$ nicht explizit angegeben, sondern stattdessen wird die Energie eines Atomorbitals durch ein sogenanntes Coulombintegral α definiert

$$\langle \phi_{\mu} | \hat{\mathcal{H}}_H | \phi_{\mu} \rangle = H_{\mu\mu} = \alpha_{\mu} \quad (47)$$

Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Atomorbitalen

ϕ_μ und ϕ_ν drückt man durch ein Resonanzintegral $\beta_{\mu\nu}$

$$\langle \phi_\mu | \hat{\mathcal{H}}_H | \phi_\nu \rangle = \begin{cases} H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} \\ 0 \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{für } \mu \text{ und } \nu \\ \text{benachbart.} \end{matrix} \quad (48)$$

aus.

Für π -Elektronensysteme reiner Kohlenwasserstoffe setzt man

$$\alpha_\mu = \alpha \quad \text{und} \quad \beta_{\mu\nu} = \beta.$$

Mit Hilfe des Variationsprinzips

$$\varepsilon = \frac{\langle \Psi_{HO} | \hat{\mathcal{H}}_H | \Psi_{HO} \rangle}{\langle \Psi_{HO} | \Psi_{HO} \rangle} = \frac{\langle \sum_{\mu=1}^n c_\mu \phi_\mu | \hat{\mathcal{H}}_H | \sum_{\nu=1}^n c_\nu \phi_\nu \rangle}{\langle \sum_{\mu=1}^n c_\mu \phi_\mu | \sum_{\nu=1}^n c_\nu \phi_\nu \rangle} \quad (49)$$

wird die Energie des Systems minimalisiert. Aus Gl. (49) entwickelt sich die sogenannte Hückelmatrix, deren Lösungen in Form einer Säkular determinante geschrieben werden können.

$$\sum_{\mu=1}^n c_\mu (H_{\mu\mu} - \varepsilon) = 0 \quad (50)$$

Durch die Festlegung in Gl.(47) und Gl. (48) werden die Energieeigenwerte der einzelnen Niveaus ϵ_j in Einheiten von α und β ausgedrückt. x_j ist der entsprechende Energieeigenwertkoeffizient. $x_j > 0$ beschreibt bindende, $x_j = 0$ nichtbindende und $x_j < 0$ die antibindenden Energieniveaus.

Durch das Lösen der Säkulardeterminante erhält man die Koeffizienten $c_{\mu j}$ des LCAO-Ansatzes, die der Normierungsbedingung

$$\sum_{\mu=1}^n c_{\mu}^2 = 1 \quad (51)$$

gehörchen.

Durch eine Störungsrechnung 1.Ordnung können andere Atome als Kohlenstoff berücksichtigt werden. Dies geschieht durch eine Änderung der Coulomb- und Resonanzintegrale. Für ein Heteroatom X gelten folgende Beziehungen

$$\alpha_X = \alpha + h_X \cdot \beta \quad (52)$$

$$\beta_{CX} = k_{CX} \cdot \beta \quad (53)$$

Die Störparameter h_X und k_{CX} müssen aus experimentellen Daten abgeleitet werden.

Die Coulombintegrale α_X sind in erster Näherung mit den negativen Ionisierungspotentialen des Atoms X vergleichbar, während die Resonanzintegrale durch die freiwerdende Energie der Delokalisierung eines Elektrons über mehrere Zentren beschrieben werden.

Die Wahrscheinlichkeit ein gemäss ψ_j^2 verteiltes Elektron im Molekülorbital j an der Stelle g zu finden ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\psi_j^2 &= \left(\sum_{\mu=1}^n c_{j\mu} \phi_{\mu} \right) \cdot \left(\sum_{\nu=1}^n c_{j\nu} \phi_{\nu} \right) = \\ &= \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu=1}^n c_{j\mu} c_{j\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} = \\ &= \sum_{\mu=1}^n c_{j\mu}^2 \phi_{\mu}^2 + \sum_{\substack{\mu=1 \\ \mu \neq \nu}}^n \sum_{\nu=1}^n c_{j\mu} c_{j\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (54)\end{aligned}$$

mit der in der Hückeltheorie üblichen "Zero Differential Overlap"- (ZDO)-Näherung

$$\phi_{\mu} \phi_{\nu} dV = 0 \quad (55)$$

die besagt, daß die AO's ϕ_{μ} und ϕ_{ν} ($\mu \neq \nu$) in keinem Volumelement dV sich überschneiden oder anders ausgedrückt, daß sie in dV nie gleichzeitig endliche Werte annehmen, vereinfacht

sich dann Gl. (54)

$$\psi_j^2 = \sum_{\mu=1}^n c_{j\mu}^2 \phi_{\mu}^2 \quad (56)$$

Die Wahrscheinlichkeit δW ein Elektron an der Stelle j zu finden ist somit gegeben durch

$$\delta W = \int_j \psi_j^2 dV = c_{jg}^2 \quad (57)$$

Demzufolge lassen sich Spindichten in der einfachen HMO-Näherung durch die Quadrate der Koeffizienten $c_{j\mu}^2$ ausdrücken. Aus Gl.(57) lässt sich entnehmen, daß man mit der Hückel-Methode nicht in der Lage ist, negative Spindichten zu erhalten.

Mit einer vollständigen Hückelberechnung eines Moleküls erhält man aber auch andere sehr nützliche Molekülparameter, die experimentell überprüfbar sind. Folgende Größen wurden aus den HMO-Rechnungen zusätzlich erhalten.

- die einzelnen Ladungsordnungen, q_{μ}
- die Energien der einzelnen MO's, ϵ_j
- die Gesamt- π -Elektronenenergie, E_{π}
- die allgemeinen Bindungsordnungen, $p_{\mu\nu}$
- die Atom/Atom- $(\overline{\Pi}_{\mu g})$, die Bindungs/Atom- $(\overline{\Pi}_{\mu\nu, g})$ und die Bindungs/Bindungspolarisierbarkeiten $(\overline{\Pi}_{\mu\nu, g\delta})$.

- f) die Dipolmomente im Grundzustand $\vec{\mu}$ sowie im angeregten Zustand $\vec{\mu}^*$.
- g) die Freien Valenzen nach Coulson, $\bar{F}_\mu$

Die einzelnen Grössen sind in den jeweiligen Abschnitten, in denen sie verwendet werden, näher erläutert.

IV. 2. Das McLachlan'sche SCF-MO-LCAO Verfahren (POL-1)

McLachlan hat in mehreren Arbeiten ein "unrestricted" SCF-Verfahren zur Berechnung von Spindichten entwickelt (52).

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß es von Grössen Gebrauch macht, die durch eine HMO-Rechnung zu erhalten sind.

Die durch den π - π Spinpolarisationseffekt möglichen negativen Spindichten können mit der POL-1 Methode erhalten werden.

Nach dieser Methode lässt sich die Spinpopulation am Atom i darstellen durch

$$P_i^\pi = c_{ji}^2 + \lambda \sum_{k=1}^n \pi_{ik} c_{jk}^2 \quad (58)$$

worin c_{jk}^2 die gleiche Bedeutung hat, wie in der HMO-Näherung und π_{ik} die HMO-Atom/Atom polarisierbarkeit darstellt. Diese Polarisierbarkeit, die aus einer Störungsrechnung 2.Ordnung folgt, drückt die durch eine Störung des Coulombintegrals $\delta\alpha$ an der

Stelle μ in einem π -Elektronensystem hervorgerufenen Änderung in der Ladungsverteilung aus. π_{ik} ist gegeben durch

$$\pi_{ik} = 2 \sum_{j=1}^n \sum_{k \neq j}^n b_j \frac{c_{jk} c_{kk} \cdot c_{ji} c_{ki}}{x_j - x_k} \quad (59)$$

b_j ist die Besetzungszahl des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO). x_j und x_k sind die Energieeigenwertkoeffizienten aus der HMO-Rechnung.

Der McLachlan Faktor λ in Gl.(58) wurde zu 1,1 angenommen⁵²⁾.

IV.3. Modifizierte McLachlan Methode für Radikalkationen (POL-2)

Hoeneybourne⁵³⁾ hat in mehreren Arbeiten aufgezeigt, daß die McLachlansche Methode (POL-1) bei der Anwendung auf Radikalkationen im Gegensatz zur Anwendung auf Radikalanionen zu grossen Fehlern führen kann. Er schlug eine zusätzliche Einbeziehung der Atom/Bindungspolarisierbarkeit $\pi_{i,i1}$ vor. Die Atom-Bindungspolarisierbarkeit spiegelt den Einfluss einer Störung des Resonanzintegrals $\delta\beta_{\delta\sigma}$ auf das Coulombintegral α_μ am Zentrum μ wieder. Die Grösse $\pi_{i,i1}$ kann ebenfalls mit einer Störungsrechnung 2.Ordnung aus HMO-Parametern abgeleitet werden. Die Spindichten ρ_i^π der einzelnen Zentren i errechnen sich nach dem POL-2

Verfahren auf folgende Weise:

$$\rho_i^{\pi} = c_{ji}^2 + \lambda \sum_{k=1}^n \pi_{ik} c_{jk}^2 + \lambda \sum_{l=1}^n \pi_{il} c_{jl} c_{kl} \quad (60)$$

Die Atom/Bindungspolarisierbarkeit π_{ij} lässt sich auch durch HMO-Energieeigenwertkoeffizienten c_{ji}^2 ausdrücken. Es besteht folgender Zusammenhang:

$$\pi_{ij} = 2 \sum_{j=1}^n \sum_{k \neq j}^n b_j \frac{c_{ji} c_{ki} (c_{ji} c_{ki} + c_{jl} c_{kl})}{X_j - X_k} \quad (61)$$

Der Laufindex l bezeichnet nur die Zentren, die zum Zentrum i benachbart sind.

Devolder hat aufgezeigt, daß die POL 2-Methode auch bei Radikalanionen und Neutralradikalen zu Verbesserungen führen kann (54).

V. Experimentelles

V.1. Das ESR-Spektrometer

Alle Messungen wurden mit einem JEOL-X-Band Spektrometer Typ PE-3X bei 100 kHz Feldmodulation ausgeführt.

Die Eichung des Magnetfeldes erfolgt mit Hilfe verschiedener Eichsubstanzen. Für Scanbreiten grösser als ± 5 mT diente der JEOL-ESR-Marker, dessen Mn^{++} -Ionen ($I=5/2$) in MgO ein Sextett erzeugen. Die Kopplungskonstante zwischen der 3. und 4. Linie ist genau vermessen worden ⁵⁵⁾ und beträgt 8.69 ± 0.02 mT. Die Eichung kleiner Scanbreiten erfolgte mit einer wässrigen basischen Lösung von $K_2NO(SO_3)_2$ (Fremy-Salz). Der Abstand der beiden äussersten Komponenten dieses Dreilinienspektrums beträgt $2,618$ mT ⁵⁶⁾. Als eine weitere Eichsubstanz für kleine Scanbreiten diente das Radikalanion des Tetracyanoethylens (TCNE, Varian-Standard ⁵⁷⁾, dessen Kopplungskonstante $0,1574$ mT beträgt ⁵⁸⁾.

Falls nicht anders vermerkt, erfolgten sämtliche ESR-Messungen in einem Hohlraumresonator mit zylindrischer TE_{011} -Charakteristik. Stoodley ⁵⁹⁾ hat für einen solchen Resonator den optimalen Durchmesser der Quarzkapillarrohre für verschiedenen Proben bestimmt. Die Durchmesser hängen unter anderem vom Sättigungsverhalten der Probe und von verschiedenen Lösungsmittelparametern ab. Einen entscheidenden Einfluß auf die Empfindlichkeit haben die dielektrischen Verluste der Probe. Sie sind möglichst gering zu halten. Optimal sind Probengefässe mit einem Innendurchmesser von 0.7 mm (Aussendurchmesser 4 mm). Gute Ergebnisse brachte auch eine Quarzglasflachzelle der Fa. Wilmad mit den Abmessungen $4,7 \times 0,35 \times 0,05$ mm.

Um die Auflösung der teilweise recht linienreichen Spektren zu erhöhen wurden die höheren Ableitungen des ESR-Signals aufgezeichnet.

Im Anhang ist der Schaltplan dieser auf Operationsverstärkerbasis aufgebauten Differenziereinheit angegeben. Die Schaltung ist so ausgelegt, daß sowohl die reinen höheren Ableitungen, als auch die gemischten Ableitungen aufgezeichnet werden können.

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses und vor allem um die Randgebiete der Spektren besser auswerten zu können, wurde ein Mikrowellenvorverstärker (Typ Narda N6244 S-65, 8,5-9,6 GHz) eingebaut. Dieser Vorverstärker ist unmittelbar vor der Mikrowellenempfangsdiode installiert. Dadurch wurde das Signal-Rausch-Verhältnis um den Faktor 2,3 verbessert. Durch die Vorverstärkung der Mikrowellen ist es allerdings nötig das Eingangssignal in dem AFC (Automatic Frequency Control) Verstärker abzuschwächen. Ein Einbauplan für den Mikrowellenvorverstärker und die nötigen Änderungen am ESR-Spektrometer sind im Anhang zusammengestellt.

V.2 Das Messwerterfassungssystem

Sämtliche experimentellen ESR-Spektren wurden digital abgespeichert. Dazu wurde eine Messwerterfassungsanlage entwickelt, deren Kernstück ein Microcomputer cbm 3202 von Commodore bildet. Der Rechner hat eine Speicherkapazität von 32 kbyte. Über einen A/D-D/A-Wandler wurde jedes ESR-Spektrum in 4096 Datenpunkte zerlegt und abgespeichert. Zur Steuerung der Wandler dienten die Taktimpulse des ESR-Schreiber, die über einen Frequenzteiler direkt dem Wandler zugeführt wurden.

Um eine möglichst genaue Berechnung durchführen zu können und vor allem um die Flanken der Spektren vollständig zu erfassen, war es notwendig, bis zu 4096 Datenpunkte zu verarbeiten. Mit den abgespeicherten Spektren können die verschiedensten Operationen durchgeführt werden.

a) Basislinienkorrektur

Unter der Annahme einer linearen Basisliniendrift lässt sich eine Regressionsgerade $I(H)_{\text{reg}}$ errechnen und die Basisliniendrift aus den Spektren herausrechnen. Die allgemeine Form von $I(H)_{\text{reg}}$ ist gegeben durch

$$I(H)_{\text{reg}} = bH + a \quad (62)$$

die Steigung b dieser Geraden lässt errechnen nach

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m H_i Y'_i - \left(\sum_{i=1}^m H_i \right) \left(\sum_{i=1}^m Y'_i \right)}{m \sum_{i=1}^m H_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m H_i \right)^2} \quad (63)$$

Nach der Berechnung von $I(H)_{\text{reg}}$ können die experimentellen Spektrendatenpunkte $Y'(H)_{\text{exp}}$ korrigiert werden

$$Y'(H)_{\text{kor}} = Y'(H)_{\text{exp}} - I(H)_{\text{reg}} = Y'(H)_{\text{exp}} - (bH + a) \quad (63)$$

$Y'(H)_{\text{kor}}$ stellt nun das basislinienkorrigierte ESR-Spektrum dar, mit dem alle weiteren Berechnungen erfolgen.

b) Spektrenglättung

Mit dem Messwerterfassungssystem konnte auch Spektrenglättung nach dem 5-Punkte-Verfahren von Savitsky-Golay²⁶⁴⁾ durchgeführt werden.

$$x'_n = \frac{-3x_{n-2} + 12x_{n-1} + 17x_n + 12x_{n+1} + 3x_{n+2}}{35} \quad (64)$$

dabei ist x_n der alte Wert im Kanal Nr. n und x'_n der neue Wert in Kanal Nr. n nach der Glättung.

Unter der Verwendung eines NMR-Gaussmeters, eines Mikrowellenfrequenzzählers oder anderer zusätzlicher Messeinrichtungen, sind unter anderem folgende Berechnungen möglich

- Bestimmung des g-Wertes
- Magnetfeldeichung
- Linienformanalyse
- Konzentrationsbestimmungen durch Integration
- Spektrensimulation
- Mittelwerthildung
- Berechnung der Autokorrelationsfunktion

Die Ausgabe der berechneten Spektren oder der Autokorrelationsfunktion erfolgt dierekt über den D/A-Wandler an der ESR-Schreiber. Der A/D-D/A-Wandler "andi" war von der Fa.Zahner-Elektrik. Eine Beschreibung der gesamten Messwerterfassungsanlage und ihrer sämtlichen Zusatzeinrichtungen, wie Frequenzteiler, Taktimpulsgeber etc. haben kürzlich G.Grampp und C. A. Schiller veröffentlicht ⁶⁰).

V.3. Optische Messeinrichtung am Hohlraumresonator

Für die in Abschnitt (XI) geschilderten Messungen des Elektronenaustausches zwischen Radikalkationen und Neutralkationen ist es unbedingt erforderlich, daß die Radikalkonzentration während der Messung konstant bleibt. Um dies zu überprüfen wurde die Konstanz der Konzentration der jeweiligen Wellenlänge des Radikals optisch überwacht. Dies geschah in einer UV-Durchflußquarzküvette der Fa. Quadrant Glass, dicht unterhalb des Resonators. Der schematische Aufbau der optischen Anordnung ist in Abb. 5 dargestellt. In einem Aluminiumgehäuse befand sich die Quarzküvette mit 1 cm Schichtdicke. Das gefilterte Licht gelangte mit einem Spezialquarzlichtleiter an die Küvette. Als Detektor diente eine UV-Photodiode der Fa. Sharp Electro-Optic, Typ BS-530 UV. Der Empfindlichkeitsbereich der Diode reichte von 200 nm bis 1100 nm. Über einen selbstgebaute Differenzverstärker (Schaltplan siehe Anhang) wurde die entsprechende Spannung einem Digitalvoltmeter zugeführt. Der Referenzstrom kam von einer zweiten Photodiode gleichen Typs. Auf diese Weise konnten Intensitätsschwankungen ausgeglichen werden. Als Lichtquelle diente eine Halogenlampe mit Reflektor (250 Watt, 24 Volt). Die Lampe wurde über ein stabilisiertes Netzgerät mit Referenzleitung betrieben, um den Ohmschen Widerstand der Zuleitung auszugleichen.

V.4. Herstellung von Radikalen unmittelbar vor der Messung

V.4.1. Elektrochemische Zelle zur Darstellung von Radikalen

Die Radikalkationen der Verbindungen (VII) und (X) wurden durch elektrochemische Oxidation dargestellt. Dazu diente eine konventionelle Dreielektrodenzelle von ca. 150 ml Inhalt, wie ausserhalb des Hohlraumresonators installiert war (sog. "extra muros"-Technik). Die Quarz- oder Teflonzelle des Resonators ist über einen Teflonschlauch und

entsprechenden Ventilen direkt mit der Elektrolysezelle verbunden. Als Referenzelektrode hat sich ein Hg-See als ausreichend erwiesen. Als Gegenelektrode diente ein Pt-Blech, das durch eine Glasfritte von der Reaktionslösung getrennt war. Um einen möglichst großen Umsatz zu erzielen wurde als Arbeitselektrode ein großflächiges Goldblech (80 cm^2) eingesetzt. Als Potentiostat diente ein im Institut selbst gebautes Gerät ⁶¹). Leitsalz war in allen Fällen eine 0.03 molare Lösung von Tetraethylammoniumperchlorat. Das Leitsalz der Fa. Fluka wurde vorher aus Methanol umkristallisiert und unter Vacuum getrocknet.

Kurzlebige Radikale wurden im Hohlraumresonator hergestellt (intramuros-Technik) und mit Hilfe eines Paares zusätzlicher Feldspulen ausserhalb des Resonators wurde der Feldbereich rasch überstrichen (Rapid-Field-Scan-Methode). Hierzu diente die JEOL-Elektrolysezelle JES-EL-20 in Verbindung mit der Rapid-Field-Scan Einheit (JEOL-JES-FS-10). Die Elektrolysezelle ist zylindrisch und enthält als Arbeitselektrode einen Golddraht, als Gegenelektrode einen parallel geführten Platindraht von jeweils 0.4 mm Durchmesser. Als Referenzelektrode diente wiederum ein Hg-See.

V.4.2. Strömungsapparatur zur Darstellung von Radikalen

Für die kinetischen ESR-Messungen des Elektronenübertritts ist es nötig, bei konstanter Radikalkonzentration die Konzentration an Netralsubstanz zu verändern. Da es für die Auswertung dieser kinetischen Spektren unbedingt erforderlich ist, stets bei den gleichen ESR-Geräteeinstellungen zu messen, ist es vorteilhaft, eine fest installierte Strömungsapparatur zu verwenden. Dann besitzt die Probe immer den gleichen Füllfaktor und die gleiche Orientierung im Mikrowellenfeld. Daher entfällt das jeweils neue

Abgleichen des gesamten ESR-Spektrometers und damit verbundene Frequenzverschiebungen. Die Strömungsapparatur ist schematisch in Abb. 6 dargestellt. Die temperierbare Quarzmischzelle war von der Fa. Wilmad GlassCo.,Inc. (Typ WG-865). Die Temperaturkontrolle erfolgte mit der JEOL-Temperiereinheit JES-VT-3A (Variable Temperature Controller) und JES-UCT-2AX (Variable Temperature Adapter) und war auf $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ genau. Das Abstoppen der Lösungen geschah gleichzeitig durch drei Teflonmagnetventile der Fa. Convac Typ SV2CD-53T-FT1/4T.

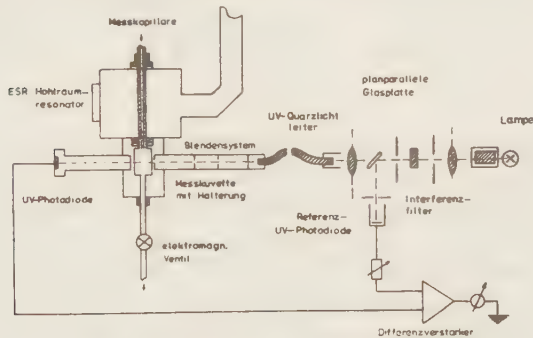


Abb. 5 Optische Messeinrichtung am Resonator

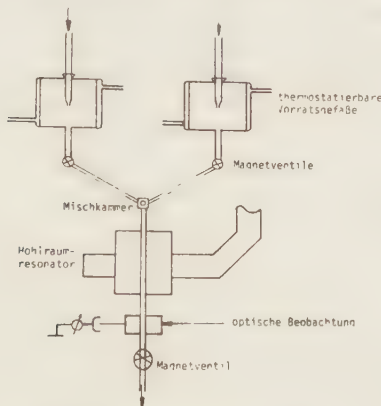


Abb. 6 Strömungsapparatur am Resonator

V.5. Substanzen

V.5.1. Paraphenylendiamine

In Tab. 2 sind die untersuchten Substanzen zusammen mit den verwendeten Kurzbezeichnungen aufgeführt.

Tab. 2 Die untersuchten Substanzen und ihre Kurzbezeichnungen.

<u>Substanz</u>	<u>Kurzbezeichnungen</u>
p-Phenylendiamin	PPD (I)
N,N,N',N'-Tetramethyl- paraphenylendiamin	TMPPD (II)
N,N,N',N'-Tetraethyl- paraphenylendiamin	TEPPD (III)
N,N-Dimethylparaphenyl- endiamin	DMPPD (IV)
N,N-Diethylparaphenyl- endiamin	DEPPD (V)
2,3,5,6-Tetramethyl-p- phenylendiamin	2,3,5,6-TMPPD (VI)
2,3,5,6-Tetrachlor-p- phenylendiamin	TC1PPD (VII)
2,3,5,6-Tetrabrom-p- phenylendiamin	TBrPPD (VIII)
p-Phenylendiamin-N,N,N',N'- tetraessigsäuremethylester	TME-PPD (IX)
9,10-Diaminoanthracen	9,10-DAA (X)

<u>Substanz</u>	<u>Kurzbezeichnung</u>
N,N-Dideutero-N',N'-dimethylparaphenylendiamin	d ² -DMPPD (d ² -IV)
N,N-2,3,5,6-Hexadeutero-N',N'-dimethylparaphenylendiamin	d ⁶ -DMPPD (d ⁶ -IV)
N,N-Dideutero-N',N'-diethylparaphenylendiamin	d ² -DEPPD (d ² -V)
N,N-2,3,5,6-Hexadeutero-N',N'-diethylparaphenylendiamin	d ⁶ -DEPPD (d ⁶ -V)

Alle freien Basen sind im frisch destillierten bzw. sublimierten Zustand weisse bis leicht gelbliche Kristalle mit Ausnahme der Verbindungen (V) und (X). Die freie Base von N,N-Diethylparaphenylendiamin ist im frisch destillierten Zustand eine wasserklare Flüssigkeit. 9,10-Diaminoanthracen bildet rot glänzende Blättchen. Unter Luftausschluss gut haltbar sind die Verbindungen (I), (II), (III) und (VI), sowie (VII), (VIII) und (X). Die beiden unsymmetrisch substituierten Paraphenylendiamine (IV) und (V) sind selbst unter Luftausschluss nur 1-2 Tage haltbar. Sie verfärben sich im Laufe der Zeit gelblich bis schwarz. Die Schmelz- bzw. Siedepunkte der einzelnen Verbindungen sowie die entsprechenden Reinigungsmethoden sind in Tab. (3) zusammengefasst.

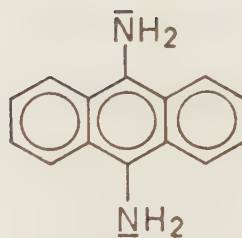
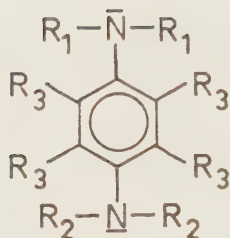
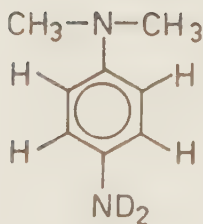
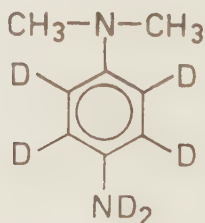


Abb. 7 Allgemeine Strukturformel
der Paraphenylendiamine

Abb. 8 9,10-Diamino-
anthracen (9,10-DAA)



d^2 -DMPPD



d^6 -DMPPD

Abb. 9 Beispiele für verschiedene deuterierte Verbindungen

Tab. 3 Strukturformeln, Schmelz- bzw Siedepunkte, Herkunft und Reinigungsmethoden der angesetzten Verbindungen

Kurzbezeichnung	R ¹	R ² *)	R ³	Smp. bzw. Kp.	Herkunft	Reinigung
PPD (I)	H	H	H	142 ⁰	Roth	Sublimation ^{a)}
TMPPD (II)	CH ₃	CH ₃	H	49 ⁰	Kodak	Sublimation ^{b)}
TEPPD (III)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	52 ⁰	e)	Sublimation ^{b)}
DMPPD (IV)	CH ₃	H	H	40,5 ⁰	Merck	Destillation ^{c)}
DEPPD (V)	C ₂ H ₅	H	H	261 ⁰	Merck	Destillation ^{d)}
2,3,5,6-TMPPD (VI)	H	H	CH ₃	51 ⁰	Kodak	Umkrist. aus EtOH
TC1PPD (VII)	H	H	Cl	222 ⁰	e)	Umkrist. aus Toluol
TBrPPD (VIII)	H	H	Br	255 ⁰	e)	Umkrist. aus Toluol
TME-PPD (IX)	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	H		e)	
9,10-DAA (X)	--	--	--	196 ⁰	e)	Umkrist. aus Methyleneethylketon
d ² -DMPPD (d ² -IV)	CH ₃	D	H		e)	
d ⁶ -DMPPD (d ⁶ -IV)	CH ₃	D	D		e)	

*) vgl. Abb.7

Kurzbezeichnung	R ¹	R ²	R ³	Smp. bzw. Kp.	Herkunft	Reinigung
d ² -DEPPD (d ² -V)	C ₂ H ₅	D	H		e)	
d ⁶ -DEPPD (d ⁶ -V)	C ₂ H ₅	D	D		e)	

- a - Sublimation unter Ölpumpenvakuum
- b - Sublimation unter Hg-Diffusionspumpen Vakuum
- c - Destillation (Kühler mit heißem Wasser beschickt)
- d - Destillation unter Wasserstrahlvakuum
- e - selbst hergestellt

V.5.2. Darstellung der Semichinondiimine

Michaelis und Granick ⁶²⁾ haben eine Methode beschrieben um die Radikalsalze ($S^+ ClO_4^-$) darzustellen. Mit ihr lassen sich die Perchlorate der Verbindungen (II), (III), (IV) und (VI) darstellen. Vom Paraphenylendiamin selbst ist nur das Bromid stabil. Um aber etwaige Einflüsse auf das Reaktionsverhalten durch verschiedene Anionen auszuschliessen, wurde vor jeder Messung mit PPD (I) das Bromidion durch eine äquimolare Menge $AgClO_4$ in dem entsprechenden Lösungsmittel ausgefällt und somit Br^- durch Perchlorat ersetzt.

Mit der erwähnten Methode nach Michaelis und Granick lassen sich die Perchlorate der Ethylderivate von PPD nicht erhalten. Um dennoch

die gewünschten Verbindungen erhalten zu können, muss ein präparativer Umweg beschritten werden, dessen Arbeitsvorschrift im Anhang aufgeführt ist ⁶³).

Die Darstellung der Tetrachlorverbindung (VII) gelang durch eine Nitrierung von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol in einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und Oleum und anschliessender Reduktion der Dinitroverbindungen mit einer Sn/HCl-Mischung. Die Tetrabromverbindung (VIII) wurde auf die gleiche Weise dargestellt. (Arbeitsvorschrift siehe Anhang)

Die Synthese von 9,10-Diaminoanthracen (X) gelang mit einer Variante der Leuckart-Wallach Reaktion, ausgehend vom 9,10-Anthrachinon (vgl. Anhang).

Die p-Phenylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure (IX) wurde durch Kondensation entsprechender Mengen Chloressigsäure und p-Phenylendiamin erhalten ⁶⁴). Die Darstellung des Methylesters von (IX) erfolgte auf dem üblichen Weg ⁶⁵).

V.5.3. Darstellung der Chinondiimine

Die Darstellung der Chinondiiminsalze ($T^{++}(ClO_4^-)_2$) hat Hünig ⁶⁶) beschrieben. In einem Gemisch aus wasserfreien Eisessig und 70 %-iger Perchlorsäure werden die freien Basen der Paraphenylendiamine mit Natriumdichromat vollständig oxidiert. (Arbeitsvorschrift siehe Anhang)

Die Chinondiiminsalze sind äusserst licht- und wasserempfindlich und selbst unter Luftausschluss nur ca. 1 Woche haltbar.

V.6. Lösungsmittel

Möbius ⁶⁷) hat gezeigt, daß das Entfernen des paramagnetischen Luftsauerstoffs aus dem Lösungsmittel unbedingt nötig ist, um hochaufgelöste ESR-Spektren zu erhalten. Bei den untersuchten Radikalen musste ferner H_2O ausgeschlossen werden um die aprotonischen Bedingungen (Gl. 1) zu erfüllen.

Alle verwendeten Lösungsmittel mussten daher von O_2 und von H_2O befreit werden. Die Entfernung von Luftsauerstoff aus dem Lösungsmittel erfolgte durch jeweiliges 1/2-stündiges Durchspülen mit nachgereinigtem Stickstoff. Der getrocknete Stickstoff strömte durch eine Glasfritte G2 in das Lösungsmittel.

Vor der Trocknung mussten die O_2 -freien Lösungsmittel zum Teil destilliert werden. Zur Trocknung dienten Molekularsiebe verschiedener Grösse von der Fa. Merck. Dies erfolgte in einer geeigneter Säule (Durchmesser 25 mm, Höhe 600 mm) mit jeweils ungefähr 250 g Molekularsieb ⁶⁸). Von Zeit zu Zeit wurden Wasserbestimmungen nach Karl-Fischer durchgeführt und ergaben einen Restwassergehalt von $\leq 5 \cdot 10^{-4} M$.

In Tab. (4) sind die verschiedenen Vorbehandlungen und Trocknungsverfahren der einzelnen Lösungsmittel zusammengestellt.

Tab. 4 Die verwendeten Lösungsmittel, ihre Vorbehandlung und Trocknung

Lösungsmittel	Herkunft, Vorbehandlung	Trocknung mit Molekularsieb
CH_3OH	Fa. Merck p.a. (0,05% H_2O)	300 pm
$\text{CH}_3\text{CN}^{\text{a)}$	Fa. Merck p.a. (0,2% H_2O)	300 pm
DMF	Fa. Roth purum. Trocknung über K_2CO_3 und anschliessende Destillation	400 pm
DMSO	Fa. Merck p.a. (0,03% H_2O)	400 pm
CHCl_3	Fa. Merck p.a. Versetzen mit etwas cc. H_2SO_4 um den restlichen EtOH zu entfernen, dann mehrmals mit dest. H_2O waschen. Anschliessend zweimal über P_4O_{10} destillieren.	400 pm
CH_3NO_2	Fa. Merck zur Synthese	400 pm

a) - Ein noch besseres Verfahren zur Reinigung von CH_3CN hat Kiesele ⁶⁹⁾ kürzlich beschrieben.

VI. Messergebnisse

VI.1. Interpretation der ESR-Spektren

Infolge der grossen Anzahl an magnetischen Kernen sind die ESR-Spektren der substituierten Paraphenylendiamine sehr linienreich und entsprechen schwer zu analysieren.

Nur die Spektren der Substanzen (I) und (VI) waren noch "von Hand" zu interpretieren.

Bei allen Spektren wurden die Kopplungskonstanten durch Berechnung der Autokorrelationsfunktion und durch zusätzliche Spektrensimulation ermittelt. Strichspektren zur Kontrolle der Intensitätsverhältnisse wurden ebenfalls für jedes ESR-Spektrum angefertigt.

In Tabelle (4) sind die Beträge der Kopplungskonstanten für die verschiedenen untersuchten PPD-Derivate zusammengestellt.

Die Kopplungskonstanten a_i^H für die aromatischen Ringprotonen der PPD-Derivate bewegen sich in einem verhältnismässig engen Bereich zwischen 0.213 mT (I) und 0.185 mT für die Substanz (III). Bereits diese Werte deuten darauf hin, daß sich ein Gross-
teil der π -Spindichte an den Stickstoffatomen aufhält.

Betrachtet man nämlich das Radikalkation des Benzols, so kann über die McConnell-Beziehung $a_i^H = Q_{CH}^H (c_{ji})^2$ und den HMO-Spindichten $c_{ji}^2 = (1/\sqrt{12})^2$ eine Kopplungskonstante von ca. $3.0/12=0.25$ mT erwarten. Alle Ringkopplungskonstanten der untersuchten Amine liegen unter diesem Wert. Die Grösse der Abweichung stellt ein Mass für die Spindelokalisierung verschiedener Substituenten dar. Die stärksten Störungen der Spinverteilung wurden bei Alkylthio- und Silyalkylgruppierungen gemessen (70).

Eine Änderung der Substituenten innerhalb der Aminogruppe ist dagegen mit einer beachtlichen Änderung der Kopplungskonstanten des Stickstoffs a^N verbunden. Mit steigendem positiven induktiven Effekt nimmt a^N ebenfalls stark zu. So beträgt a^N für die Aminogruppe in PPD (I) 0.529 mT und für die Dimethylaminogruppe in TMPPD (II) 0.705 mT. Durch Delokalisierung der Spindichte über die σ -Bindungen der Ethylgruppen wird die Kopplungskonstante a^N im Radikal TEPPD (III) gegenüber der in (II) leicht erniedrigt. Für die weiteren Untersuchungen war es nicht nötig die Vorzeichen der Kopplungskonstanten zu kennen, was auch nur durch eine ausführliche NMR-Untersuchung möglich wäre. In der Literatur ⁷¹) sind die Vorzeichen der Kopplungskonstanten für einige der untersuchten Derivate bestimmt worden, nämlich für die Verbindungen (I) und (II).

In Tab.(4) sind die Beträge der Kopplungskonstanten sämtlicher untersuchter Radikale zusammengestellt. Die Radikalkonzentration betrug stets etwa $1 \cdot 10^{-4}$ M und die Aufnahmetemperatur war $20 \pm 0.5^\circ \text{C}$. Die verwendeten Lösungsmittel sind in Tab.(4) mit-angegeben.

Die Numerierung der einzelnen Atompositionen μ der Paraphenylendiamine ist in Abb.(10) dargestellt.

In Tab.5 sind die Kopplungskonstanten der verschiedenen deuterierten PPD-Derivate zusammengestellt.

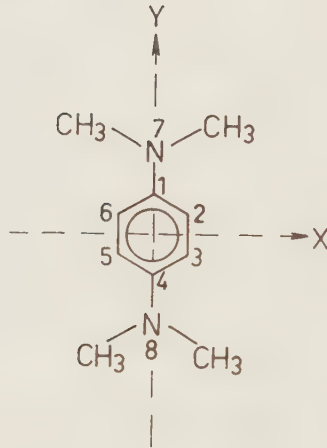


Abb. 10 Die Numerierung der einzelnen Atompositionen
bei Paraphenylendiaminen

Die Stickstoffatome der Paraphenylendiamine tragen stets die Positionsnummern $\mu = 7$ und 8 .

Die Atompositionen im 9,10-Diaminoanthracen tragen die übliche Nomenklatur der Anthracene. Die Stickstoffatome sind durch $\mu = 15$ und 16 gekennzeichnet.

Tab. 4 Experimentelle Kopplungskonstanten in mT.

Substanz	a^H bzw. $a_{CH_3}^H$	a^N	$a_{NH_2}^H$ bzw. $a_{NR_2}^H$	Lösungsmittel
PPD(I)	0.213	0.529	0.588	CH ₃ OH
TMPPD(II)	0.199	0.705	0.677	CH ₃ OH
TEPPD(III)	0.185	0.688	$a_{NCH_2}^H = 0.369$	CH ₃ OH
DMPPD(IV)	$a_{2,6}^H = 0.265$ $a_{3,5}^H = 0.146$	$a_7^N = 0.762$ $a_8^N = 0.478$	$a_{NMe_2}^H = 0.775$ $a_{NH_2}^H = 0.516$	CH ₃ OH (80)
DMPPD(IV)	$a_{2,6}^H = 0.167$ $a_{3,5}^H = 0.111$	$a_7^N = 0.719$ $a_8^N = 0.453$	$a_{NMe_2}^H = 0.739$ $a_{NH_2}^H = 0.469$	CH ₃ CN (81)
DMPPD(IV)	$a_{2,6}^H = 0.273$ $a_{3,5}^H = 0.205$	$a_7^N = 0.778$ $a_8^N = 0.512$	$a_{NMe_2}^H = 0.749$ $a_{NH_2}^H = 0.478$	CH ₃ OH

Tab.4 (Fortsetzung)

Substanz	a^H bzw. $a^H_{CH_3}$	a^N	$a^H_{NH_2}$ bzw. $a^H_{NR_2}$	Lösungsmittel
DEPPD(V)	$a^H_{2,6}=0.274$ $a^H_{3,5}=0.208$	$a^N_7=0.760$ $a^N_8=0.420$	$a^H_{NCH_2-}=0.450$ $a^H_{NH_2}=0.476$	CH_3OH
2,3,5,6-TMPD(VI)	0.155	0.465 [*]	0.509	CH_3OH
TC1PPD(VII)	--	0.515	0.576	CH_3CN
TME-PPD(IX)	0.201	0.986	0.366	CH_3CN
9,10-DAA(X)	$a^H_1=0.083$ $a^H_2=0.083$	0.392	0.392	CH_3CN

^{*}) zufällige Entartung: $3 \cdot a^H_{CH_3} = a^N$.

Tab. 4 (Fortsetzung)

Substanz	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{a} \end{matrix}$ bzw. $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{a}_{\text{CH}_3} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{N} \\ \text{a} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{a}_{\text{NH}_2} \end{matrix}$ bzw. $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{a}_{\text{NP}_2} \end{matrix}$	Literatur
Benzidin	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{a}_2 \end{matrix} = 0.144$	0.339	0.352	
	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{a}_3 \end{matrix} = 0.110$			
N,N,N',N'- Tetramethyl- benzidin	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{a}_2 \end{matrix} = 0.165$	0.488	0.470	
	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{a}_3 \end{matrix} = 0.076$			

Tab. 5 Kopplungskonstanten der verschiedenen deuterierten PPD-Derivate in mT, sowie die Gesamtlängen ΔH_{ges} der einzelnen Spektren.

Substanz	$\begin{matrix} \text{H} \\ a_{2,6} \\ \text{D} \\ a_{2,6} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{H} \\ a_{3,5} \\ \text{D} \\ a_{3,5} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{H} \\ a_{\text{NH}_2} \\ \text{D} \\ a_{\text{ND}_2} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{H} \\ a_{\text{NMe}_2} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{N} \\ a_{\text{NH}_2} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{N} \\ a_{\text{NMe}_2} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \Delta H_{\text{ges}} \\ \text{ber.} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \Delta H_{\text{ges}} \\ \text{exp.} \end{matrix}$	Lösungs- mittel
DMPPD (IV)	0.273	0.205	0.478	0.749	0.512	0.778	8.986	8.990	CH ₃ OH
d ² -DMPPD (d ² -IV)	0.273	0.205	0.073	0.749	0.512	0.778	8.324	8.320	CH ₃ OD
d ⁶ -DMPPD (d ⁶ -IV)	0.042	0.032	0.073	0.749	0.512	0.778	7.658	7.660	CH ₃ OD
d ⁴ -TCI PPD (d ⁴ -VII)	--	--	0.088	--	0.515	--	--	--	CH ₃ CN

VI.1.1. Radikalkation des Paraphenylendiamins (I)

Dieses Radikal enthält einen Satz von 4 äquivalenten Ringprotonen und 4 äquivalente Aminoprotonen zusammen mit zwei gleichen Stickstoffatomen. Nach Gl.(19) ergibt sich daraus für die Zahl der zu erwartenden Einzellinien:

$$N = (2 \cdot 4 \cdot 1/2 + 1) \cdot (2 \cdot 4 \cdot 1/2 + 1) \cdot (2 \cdot 2 \cdot 1 + 1) = 125$$

Die beiden Stickstoffatome ergeben eine Quintettaufspaltung mit

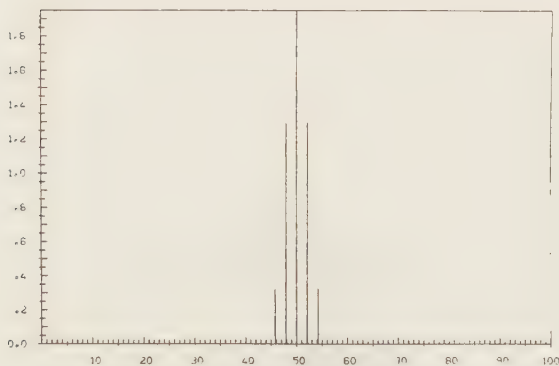


Abb. 119 Strichspektrenrekonstruktion vom PPD-Radikal(I).
Aufspaltung durch die 4 Ringprotonen mit $a^H = 0.213$ mT.

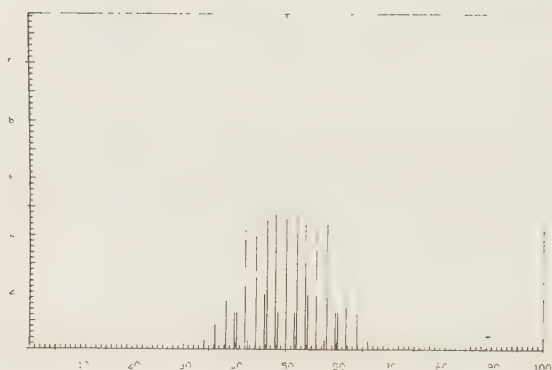


Abb. 14b Strichspektrenrekonstruktion vom PPD-Padikal(I).
Aufspaltung durch die 4 Aminoprotonen mit $a_{\text{NH}_2}^{\text{H}} = 0.588 \text{ mT}$



Abb. 14c Strichspektrenrekonstruktion vom PPD-Radikal(I)
Aufspaltung durch die beiden Stickstoffatome mit $a^{\text{N}} = 0.529 \text{ mT}$.

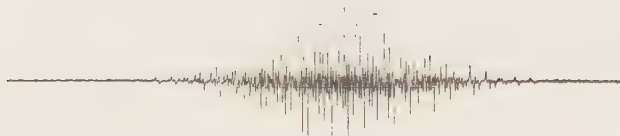


Abb. 12 Experimentelles ESR-Spektrum von Paraphenylen-
diaminradikal (I) in CH_3OH bei $20 \pm 0.5^\circ \text{C}$.
Die Scanzeit zur Aufnahme des Spektrums betrug 64 min.



Abb. 13 Simuliertes ESR-Spektrum von PPD (I) mit den
Kopplungskonstanten aus Tab.(4).

den Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1, jede dieser Linien ist durch die beiden Protonensätze nochmals in je zwei Quintetts im Verhältnis 1:4:6:4:1 aufgespalten. Abb. (12) zeigt das ESR-Spektrum von (I), die dazugehörige Spektrensimulation (Abb. 13) mit den Kopplungskonstanten aus Tab.(7) und eine Strichspektrendarstellung (Abb. 14,15,16). Die Linienbreite beträgt 0.026 mT ⁷¹).

VI.1.2. Radikalkation des N,N,N',N'-Tetramethylparaphenylen- diamins (II)

Das ESR-Spektrum dieses Radikals besteht bereits aus 325 Einzel-
linien. Um eine vollständige Auflösung dieses Spektums zu ge-
währleisten, sind die experimentellen Aufnahmebedingungen sehr
sorgfältig zu wählen.

Das Wurster'sche Blau (II) zählt zwar zu den ersten ESR-
spektroskopisch untersuchten Radikationen ^{72,73,74} überhaupt,
aber das komplizierte Spektrum konnte erst verhältnismässig
spät vollständig interpretiert werden ⁷⁵). Eine zeitlang herrschte
sogar die Vermutung, daß die Stickstoffatome infolge ihres Quadru-
polmoment überhaupt keine ESR-Aufspaltung hervorrufen würden ⁷⁶).
Bedingt durch die Unzulänglichkeiten früherer Spektrometer kam es
zu wiederholten Fehlinterpretationen des Spektrums von (II).
Wie aus Tab.(4) zu entnehmen ist, unterscheiden sich die
Kopplungskonstanten a^N und $a_{NMe_2}^H$ nur um 0.006 mT. Will man
so nahe beieinanderliegende Linien ² noch trennen, darf die
Modulationsamplitude nicht grösser als 0.0025 mT sein (vgl.
Abschnitt II.7.). Eine so kleine Modulationsamplitude erfordert

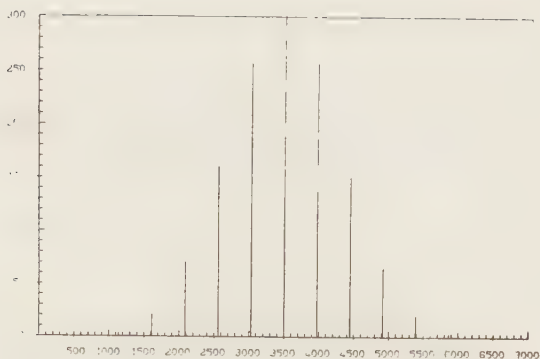


Abb. 14a Strichspektrenrekonstruktion vom TMPPD-Radikal (II).
Aufspaltung durch die 12 Methylprotonen mit $a_{\text{NMe}_2}^{\text{H}} = 0.677 \text{ mT}$.

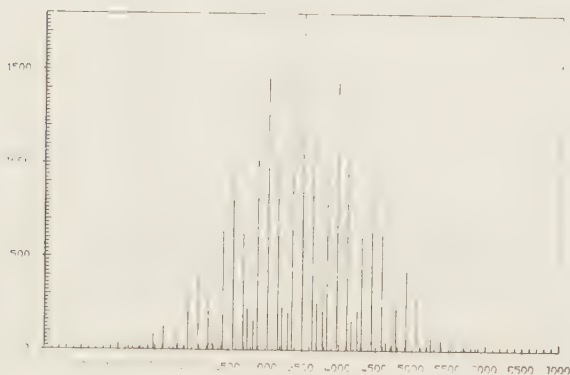


Abb. 14b Strichspektrenrekonstruktion vom TMPPD-Radikal (II).
Aufspaltung durch die 4 Ringprotonen mit $a^{\text{H}} = 0.199 \text{ mT}$.

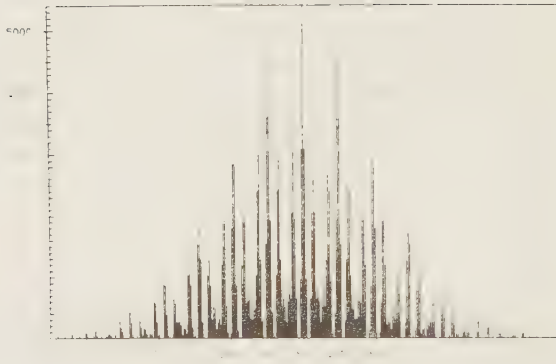


Abb. 14c Strichspektrenrekonstruktion vom TMPPD-Radikal (II).
Aufspaltung durch die beiden Stickstoffatome mit
 $a^N = 0.705 \text{ mT}$.

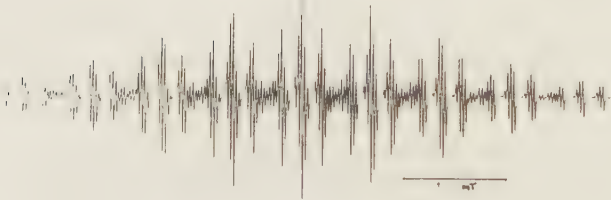


Abb. 15 Mittelteil des simulierten ESR-Spektrums von TMPPD(II).
mit den Kopplungskonstanten aus Tab.(4).
Linienbreite $H_{pp}^0 = 0.013 \text{ mT}$.

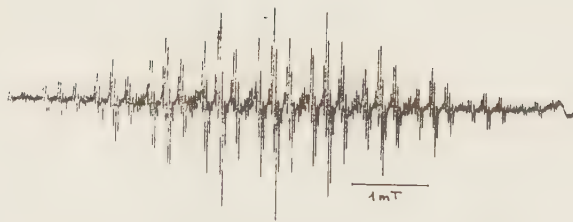


Abb. 16 Experimentelles ESR-Spektrum von TMPPD(II) in CH_3OH bei $20 \pm 0.5^\circ \text{C}$.

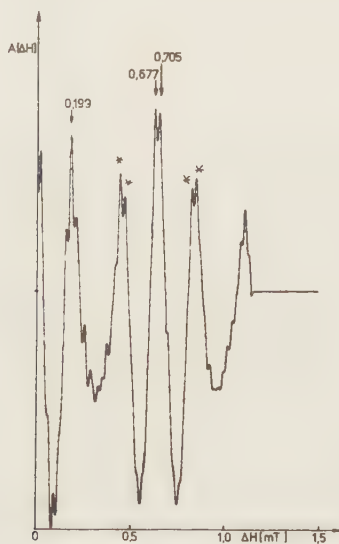


Abb. 17 Autokorrelationsfunktion $A(\Delta H)$ des experimentellen ESR-Spektrums von TMPPD(II) mit Angabe der Kopplungskonstanten. Die mit * gekennzeichneten Peaks geben die Summe bzw. die Differenz der Kopplungskonstanten an.

allerdings eine hohe Verstärkung des Signals, da die Signalamplitude direkt proportional der Modulationsamplitude H_{mod} ist. Eine hohe Verstärkung wiederum bedingt ein schlechtes Signal/Rausch (S/N)-Verhältnis. Um dies zu unterdrücken ist dann die Zeitkonstante des Filters (RC-Glied) so hoch zu wählen, daß schliesslich Scanzeiten von 2 Stunden und mehr resultieren. Das ESR-Spektrum von (II) lässt sich mit einem Satz von jeweils 12 und 4 äquivalenten Protonen zusammen mit 2 Stickstoffatomen eindeutig interpretieren. Abb. (16) zeigt den Zentralteil des ESR-Spektrums von (II), eine Strichspektrenrekonstruktion, die Autokorrelationsfunktion $A(\Delta H)$, sowie ein simuliertes Spektrum mit den Kopplungskonstanten aus Tab. (4).

VI.1.3. Radikalkation des N,N,N',N'-Tetraethylparaphenylendiamins (III)

Das ESR-Spektrum von TEPPD (III) kann mit den Kopplungskonstanten aus Tab(4) vollständig simuliert werden. Die β -Protonen der Ethylgruppe (vgl. Abb. 18) zeigen die typischen Werte für Methylenprotonen innerhalb einer Alkylgruppe. Ähnliche Werte sind auch für die Diethylaminogruppe im Molekül des N,N-Diethylaminophenols gefunden worden. Die γ -Protonen der Ethylgruppe zeigen eine äusserst geringe Kopplung von nur 0.001 mT. Dies ist für γ -Protonen ein üblicher Wert ⁷⁷⁾. Allgemein gilt, daß die Kopplungskonstanten der Alkylprotonen mit wachsender Kohlenstoffzahl rasch abnehmen. Die Hyperfeinaufspaltung, welche von den γ -Protonen eines Alkylsubstituenten an einem Zentrum herührt, ist unter der Annahme $\mathfrak{F}_{\gamma}^{\text{II}} \approx \mathfrak{F}_{\mu}^{\text{II}}$, bereits um den Faktor 30 kleiner als die Kopplungskonstante des α -Protons. (vgl. Abb. 18).

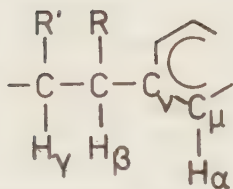


Abb. 18 Zur Nomenklatur der β - und γ -Protonen

Um eine höhere Auflösung des ESR-Spektrums zu erreichen wurde wiederum neben der 1.Ableitung auch die 2.Ableitung und gemischte höhere Ableitungen aufgezeichnet.

VI.1.4. Radikalkationen des N,N-Dimethylparaphenylendiamins (Wurster'sche Rot) (IV)

Erwartungsgemäss ist das ESR-Spektrum von (IV) ausserordentlich linienreich und kompliziert. Theoretisch sind 1701 Einzel-
linien zu erwarten, die natürlich aus Intensitätsgründen nicht
alle nachzuweisen sind. Zusätzlich wird die Interpretation des
Spektrums noch durch die häufig auftretenden Linienüberlappungen
erschwert.

Wie bereits geschildert bereitet die Auflösung eng benachbarter
Linien einige experimentelle Schwierigkeiten. Dies alles sind
sicher auch Gründe dafür, daß in der Literatur verschiedene

Werte für die Kopplungskonstanten von (IV) existieren. Erstmals berichtete Weissman ⁷⁸⁾ über ESR-Untersuchungen an diesem Radikal. Er konnte aber infolge damaliger instrumenteller Unzulänglichkeiten nur ein schlecht aufgelöstes Spektrum erhalten.

Unter den gleichen Gesichtspunkten ist die Beschreibung des Spektrums durch McLachlan ⁷⁹⁾ zu sehen.

Die erste vollständige Beschreibung des Spektrums gelang Latta und Taft ⁸⁰⁾. Etwas später erschien eine Arbeit von Yao und Musha ⁸¹⁾ mit zum Teil stark abweichenden Werten für die einzelnen Kopplungskonstanten. Die beiden letztgenannten Arbeiten von Latta und Taft sowie von Yao und Musha sind in Tab.(4) mit angegeben. Spektrensimulationsversuche mit den angegebenen Kopplungskonstanten führten in beiden Fällen zu keiner befriedigten Übereinstimmung mit dem experimentellen ESR-Spektrum. In den Abb.(20a) bis (20c) ist ein Vergleich des experimentellen Spektrums mit den beiden Literatursimulationen dargestellt.^{82, *)}

Ebenfalls im Gegensatz zu Yao und Musha ist eine deutliche Abhängigkeit des Halbwellenpotentials von der Drehzahl einer rotierenden Scheibenelektrode festgestellt worden ⁸³⁾.

Es ist anzunehmen daß sich in der Interpretation des Spektrums von Latta und Taft der Einfluss des Leitsalzes NaClO_4 auf die Kopplungskonstanten widerspiegelt. Kitayawa, Layloff und Adams ⁸⁴⁾ haben einen starken Einfluss von Alkali- und Erdalkalitionen des Leitsalzes auf die Kopplungskonstanten von ESR-Spektren nachgewiesen. Die genannten Autoren führen dies auf eine Ionenpaarbildung zurück.

Tetraalkylammoniumkationen haben dagegen, infolge ihrer Grösse, keinen nachweisbaren Einfluss auf die Kopplungskonstanten von ESR-Spektren.

*) siehe S. 78-79.

Wegen dieser Diskrepanzen war es nötig gezielt deuterierte Verbindungen des DMPPD's darzustellen und deren ESR-Spektren zu vermessen. Die gezielte Substitution der Protonen ($I=1/2$) durch Deuterium ($I=1$) bringt eine erhebliche Erleichterung bei der Interpretation der überaus komplexen Spektren. Bei gleicher Elektronenverteilung im Radikal bewirkt nämlich das kleinere magnetische Moment des Deuteriumkerns eine Verkleinerung der entsprechenden Kopplungskonstanten um den Faktor

$$\mu_{\text{H}}^I / \mu_{\text{D}}^I = (0.1535)^{-1} = 6.514 \quad (65)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (7) (Fermi-Kontaktwechselwirkung) gilt dann

$$a^{\text{D}} = 0.1535 \cdot a^{\text{H}} \quad (66)$$

Durch die Deuteriumsubstitutionen erhöht sich theoretisch die Zahl der Aufspaltungen. Während durch ein H-Atom jede Einzellinie eine Dublettaufspaltung erfährt, wird durch ein Deuteriumatom eine Triplettaufspaltung erzeugt. Trotzdem ergibt sich schliesslich ein wesentlich einfacheres Spektrum, das wegen der Verkleinerung der Kopplungskonstanten beim H/D-Austausch (vgl. (66)) nicht mehr vollständig aufgelöst wird.

Ausserdem wird auch die Gesamtlänge ΔH_{ges} des Spektrums durch die Deuteriumsubstitution verringert.

Die Gesamtlänge ΔH_{ges} eines ESR-Spektrums ist nämlich allgemein gegeben durch

$$\Delta H_{\text{ges}} = 2 \cdot \sum_i n_i I_i a_i \quad (67)$$

- n_i : Anzahl äquivalenter Kerne i
- I_i : Kernspinkquantenzahl des Kernels i
- a_i : Kopplungskonstante der Kerne i

Die Änderung der Gesamtlänge des Spektrums $\Delta H_{\text{ges}}(\text{H}) - \Delta H_{\text{ges}}(\text{D})$ ist dann gegeben durch

$$\Delta H_{\text{ges}}(\text{H}) - \Delta H_{\text{ges}}(\text{D}) = 2 \left(\sum_i n_i^{\text{H}} I_i^{\text{H}} a_i^{\text{H}} - \sum_i n_i^{\text{D}} I_i^{\text{D}} a_i^{\text{D}} \right) \quad (68)$$

Wird z.B. eines der Protonen durch Deuterium ersetzt, so folgt aus Gl.(68):

$$\Delta H_{\text{ges}}(\text{H}) - \Delta H_{\text{ges}}(\text{D}) = a^{\text{H}} - 2a^{\text{D}} \quad (69)$$

und zusammen mit Gl.(66) wird daraus

$$a^{\text{H}} = (1/0.1535) \cdot (\Delta H_{\text{ges}}(\text{H}) - \Delta H_{\text{ges}}(\text{D})) \quad (70)$$

Die Kopplungskonstante des Protons lässt sich also aus den verschiedenen Gesamtspektrenlängen ermitteln.

Da die Substanz mehrere nicht äquivalente Protonen erhält, müssen mehrere gezielte Deuterierungen vorgenommen werden. Dann wird aus Gl.(68):

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ges}}(\text{H}) - \Delta H_{\text{ges}}(\text{D}) &= \\ 2 \left[\sum n_i I_i a_i^{\text{H}} - \sum n_i I_i a_i^{\text{D}} \right] &= \\ 2 \left[\sum n_i I_i a_i^{\text{H}} - \sum n_i I_i (0.1535 a_i^{\text{H}}) \right] & \quad (70) \end{aligned}$$

Um die Gesamtlänge ΔH_{ges} zu bestimmen ist es nötig die Randpartien der Spektren entsprechend hoch zu verstärken, damit die äussersten Linien noch deutlich zu erkennen sind. Zur Auflösungsverbesserung wurde auch die 2.Ableitung des ESR-Spektrums aufgezeichnet. Aus den vermuteten Kopplungskonstanten a^{H} der Protonen lassen sich mit Gl. (66) die Deuteriumkopplungen von d^2 -DMPPD und d^6 -DMPPD errechnen und somit die Gesamtlänge des Spektrums bestimmen. Durch Vergleich mit den experimentellen Spektren lassen sich dann Rückschlüsse auf die Protonenkopplungen a^{H} ziehen.

Dargestellt wurden zwei verschieden deuterierte Verbindungen von DMPPD (IV). Die Verbindung d^2 -DMPPD lässt sich leicht durch Austausch der Aminoprotonen herstellen, indem 4% D_2O (99,98% Uvasol, Fa.Merck) zu einer Lösung der freien Base von DMPPD(IV) in Acetonitril gegeben werden. Durch elektrochemische Oxidation wird das entsprechende Radikalkation dargestellt und direkt in den Hohlraumresonator überführt.



Abb. 19a Strichspektrenrekonstruktion vom DMPPD-Padikal (IV).
Aufspaltung durch 2 Ringprotonen mit $a^H = 0.205$ mT.*



Abb. 19b Strichspektrenrekonstruktion vom DMPPD-Padikal (IV).
Aufspaltung durch zwei Ringprotonen mit $a^H = 0.273$ mT.

*) Sweepbreite bei den den Simulationen 19a-19f: ± 5 mT.

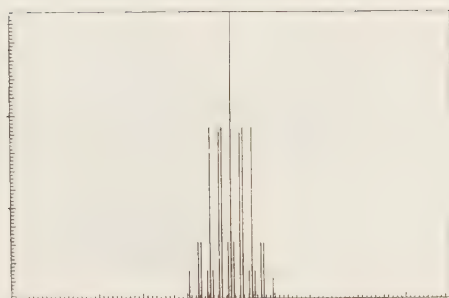


Abb. 19c Strichspektrenrekonstruktion vom DMPPD-Padikal (IV).
Aufspaltung durch zwei Aminoprotonen mit $a_{\text{NH}_2}^{\text{H}} = 0.478 \text{ mT}$.

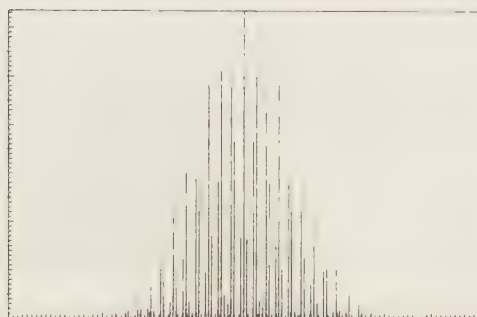


Abb. 19d Strichspektrenrekonstruktion vom DMPPD-Radikal (IV).
Aufspaltung durch sechs Methylprotonen mit $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 0.749 \text{ mT}$.

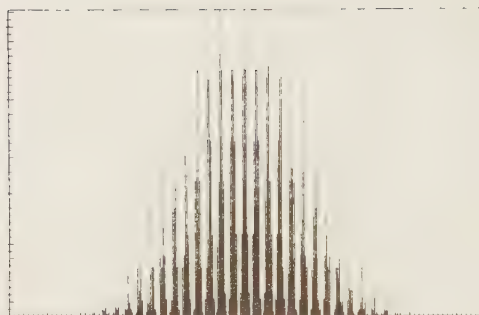


Abb. 11e Strichspektrenrekonstruktion vom DMPPD-Padiakal (IV).
Aufspaltung durch zwei Stickstoffatome mit $a_{\text{NH}_2}^{\text{N}} = 0.512 \text{ mT}$.

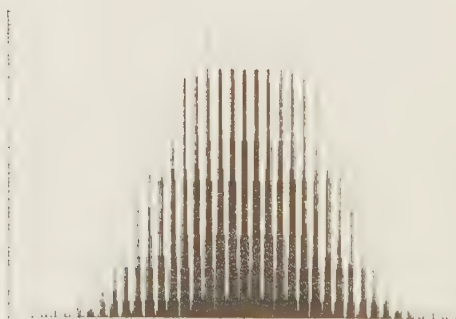


Abb. 11f Strichspektrenrekonstruktion vom DMPPD-Padiakal (IV).
Aufspaltung durch zwei Stickstoffatome mit $a_{\text{NMe}_2}^{\text{N}} = 0.778 \text{ mT}$.

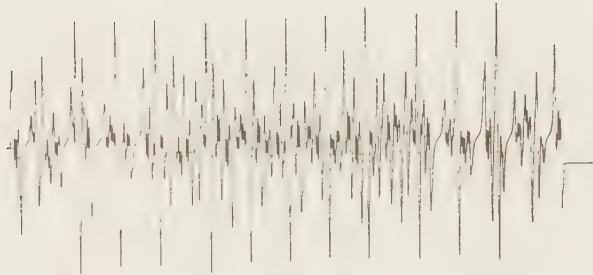


Abb. 10a Simulation des Mitteleils des ESP-Spektrums von DMPPD(IV) mit den Kopplungskonstanten nach (80). Sweepbreite: ± 1 mT.



Abb. 20b Simulation des Mitteleils des ESR-Spektrums von DMPPD(IV) mit den Kopplungskonstanten nach (81). Sweepbreite: ± 1 mT.

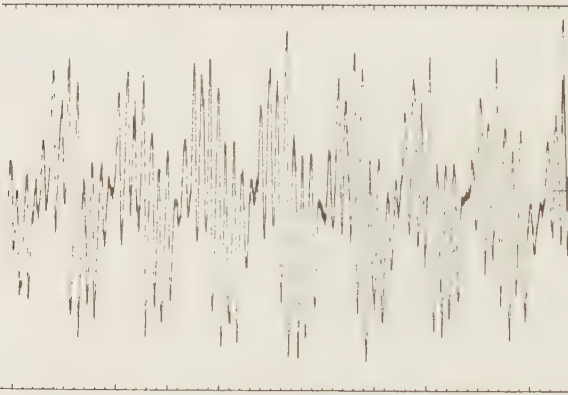


Abb. 20c Mittelteil des experimentellen ESR-Spektrums
von DMPPD(IV).
Sweepbreite: $\pm 1\text{mT}$.

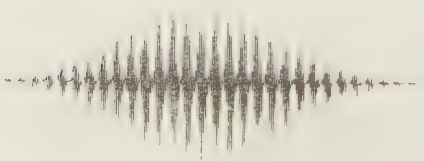


Abb. 21 Simulation des gesamten ESR-Spektrums von
DMPPD(IV) mit den Kopplungskonstanten aus Tab. 4.
Sweepbreite: $\pm 5\text{mT}$.



Abb. 22 Experimentelles ESR-Spektrum von DMPPD (IV).
Sweepbreite: ± 5 mT.

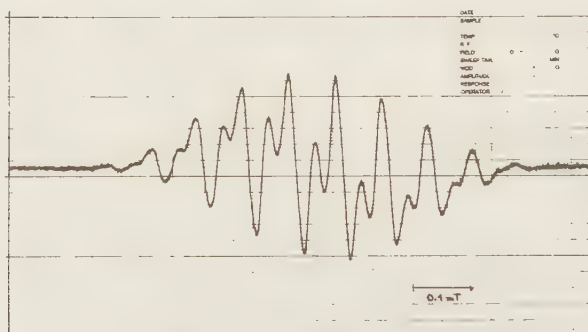


Abb. 23 Experimentelles ESR-Spektrum von d^6 -DMPPD (IV).



Abb. 24 Simuliertes ESR-Spektrum von d^6 -DMPPD (IV) mit
den Kopplungskonstanten aus Tab. 4

Die Verbindung d^6 -DMPPD wurde nach einer Methode von Smejtek, Honzl und Metalova ⁸⁵⁾ hergestellt. Die Arbeitsvorschrift ist im Anhang aufgeführt.

In Tab.(5) sind die experimentellen und berechneten Werte für die drei verschiedenen DMPPD-Derivate zusammengetragen. Die Zuordnung der Protonenkopplungskonstanten $a_{2,6}^H$ und $a_{3,5}^H$ erfolgte auf Grund der eindeutigen Spindichteberechnungen und durch Analogie zu ähnlichen Radikalkationen. In zahlreichen Untersuchungen hat sich nämlich gezeigt, daß die Kopplungskonstante der orthoständigen Wasserstoffe a_{ortho}^H stets grösser ist, als die der metaständigen a_{meta}^H .

VI.1.5. Radikalkation des N,N-Diethylparaphenylendiamins (V)

Die Werte für die Spindichten von DEPPD sind denen von DMPPD ähnlich. Daher sind auch die Kopplungskonstanten von vergleichbarer Größenordnung. Da die Spektren von (V) stark inhomogen verbreitert sind, bereitet die Interpretation einige Schwierigkeiten. Die einzige bisher in der Literatur veröffentlichten Werte für Kopplungskonstanten ⁸⁶⁾ sind mit $a^N = 0.14$ mT und $a^H = 0.60$ mT völlig abwegig.

Zur genauen Festlegung der Konstanten wurden wiederum die beiden Deuteroverbindungen d^2 -DEPPD und d^6 -DEPPD dargestellt. (Arbeitsvorschrift siehe Anhang)

Die Ermittlung der Kopplungskonstanten gelang ebenfalls unter Anwendung der Autokorrelationsfunktion zusammen mit zusätzlichen Spektrensimulationen und Vergleichen der Gesamtbreiten der teilweise deuterierten Verbindungen. Die Kopplungskonstanten der

Methylprotonen der Ethylgruppe lassen sich infolge der geringeren Symmetrie im Vergleich zu TEPPD(III) nicht mehr auflösen. Das ESR-Spektrum von (V) lässt sich demnach unter der Annahme interpretieren, daß je zwei verschiedene Sätze von Ringprotonen ($a_{3,5}^H$ und $a_{2,6}^H$) mit zwei nicht äquivalenten Stickstoffatomen koppeln und weiterhin zahlreiche Aufspaltungen durch die beiden Aminoprotonen ($a_{NH_2}^H$) und durch die vier gleichen Methylenprotonen der Ethylgruppen hervorgerufen werden.

VI.1.6. Radikalkation des 2,3,5,6-Tetramethylparaphenylen-diamins (VI)

Ebenso wie beim Semichinonradikal (II) erwartet man ein ESR-Spektrum mit 325 Einzellinien. Da in erster Näherung die Spinpolarisationsparameter Q_{CH}^H aus Gl.(34) und $Q_{CCH_3}^H$ aus Gl.(38) von vergleichbarer Grösse sind, unterscheiden sich die Kopplungskonstanten der Ringprotonen von (II) und die Methylprotonen von (XI) nur wenig ⁸⁷⁾. Die Kopplung des Aminstickstoffs in (XI) ist ebenfalls mit der von (I) zu vergleichen. Das Spektrum zeigt den Fall einer "zufälligen Entartung", da die Kopplungskonstante a^N gerade dreimal so gross ist wie $a_{CH_3}^H$. Eine Beeinträchtigung der freien Drehbarkeit der Aminogruppen durch sterische Hinderungen der Ringmethylgruppen ist nicht nachweisbar, wie Bullock und Howard gezeigt haben ⁸⁸⁾. Das experimentelle ESR-Spektrum von 2,3,5,6-TMPPD (VI) und die zugehörige Autokorrelationsfunktion sind in den Abb.(25) und (26) dargestellt.



Abb. 25 Experimentelles ESR-Spektrum von 2,3,5,6-TMPPD(VI) in CH_3OH bei $20 \pm 0.5^\circ \text{C}$.

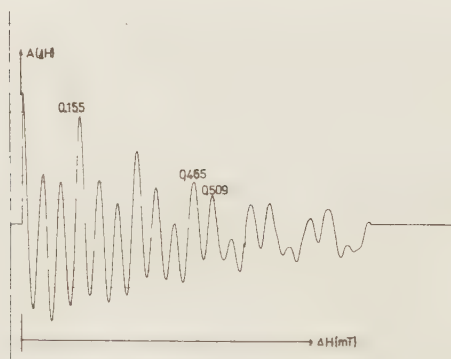


Abb. 26 Autokorrelationsfunktion des experimentelles ESR-Spektrums von 2,3,5,6-TMPPD(VI).

VI.1.7. Radikalkation des 9,10-Diaminoanthracens (X)

Nach den Ergebnissen von HMO-Berechnungen erschien das 9,10-Diaminoanthracen als aussichtsreiche Grundsubstanz für ein stabiles Radikalkation. MO-Berechnungen am Anthracen nach McLachlan ergeben für die 1 und 2 Position Spindichten von $\rho_1^\pi = 0.119$ und $\rho_2^\pi = 0.031$. Dementsprechend unterschiedlich sind auch die gemessenen Kopplungskonstanten mit $a_1^H = 0.306$ mT und $a_2^H = 0.138$ mT⁸⁹⁾. Wie die quantenchemischen Berechnungen zeigen, werden durch die Einführung der beiden Aminogruppen in die 9,10-Position die Unterschiede in den Spindichten ρ_1^π und ρ_2^π erheblich verringert. Die Rechnungen ergeben $\rho_1^\pi = 0.0404$ und $\rho_2^\pi = 0.0319$. Das würde bedeuten, daß sich die Beträge der Kopplungskonstanten annähern. Setzt man für Q_{CH}^H in der McConnell Gleichung (34) näherungsweise 3.0 mT ein, so ergeben sich für die Kopplungskonstanten Werte für $a_1^H = 0.121$ mT und $a_2^H = 0.096$ mT. Eine Differenz von 0.025 mT lässt sich aber spektroskopisch sehr schwer auflösen. Durch die vergleichbaren Größen der Kopplungskonstanten werden für ein ESR-Experiment die Positionen 1 und 2 "äquivalent" und dadurch vereinfacht sich das Spektrum erheblich. Die Darstellung des Radikals (X) gelang auf elektrochemischen Weg. Dabei geht die orangerote Lösung von 9,10-Diaminoanthracen in ein leuchtend grünes Radikalkation über. Durch das gewonnene ESR-Spektrum liessen sich die Vorausberechnungen eindeutig bestätigen.

In der Literatur existieren ausser der Darstellungsvorschrift⁹⁰⁾ keine weiteren spektroskopischen Daten. Daher wurden das UV-Spektrum der Neutralsubstanz vermessen. (vgl. Anhang XII.1.4)

Der Extinktionskoeffizient von 9,10-DAA wurde bei 298 nm zu $\log \epsilon_{298} = 7.46$

Zur Sicherung der Kopplungskonstanten wurde ebenfalls die in den Aminogruppen deuterierte Verbindung d^2 -9,10-DAA, dargestellt. Die Auswertung dieser ESR-Spektrums geschah in der bereits geschilderten Weise.

VI.1.8. Die Radikalkationen der 2,3,5,6-Tetrahalogen-paraphenyldiamine (R = Cl, Br)

Um die induktiven (-i) und mesomeren (+m) Effekte von Halogensubstituenten auf die Kopplungskonstanten a^N der Stickstoffatome zu untersuchen, sind die neuen Radikaltypen (VII) und (VIII) dargestellt worden. Bekanntlich hat eine einzelne Chlorsubstitution bei monocyclischen Systemen einen erheblichen Einfluss auf die Spindichteverteilung und somit auch auf die Kopplungskonstanten der restlichen Protonen ⁹¹). Aus diesen Gründen wurde die totalsymmetrische Tetrahalogensubstitution an Aromaten gewählt. Durch den Halogensatz werden die Spindichten an den Stickstoffatomen erheblich herabgesetzt. Dementsprechend niedrig sind auch die Kopplungskonstanten a^N und $a_{NH_2}^H$. Die Darstellung der Radikale erfolgte wiederum auf elektrochemischen Wege ausserhalb des Hohlraumresonators.

Das Verhältnis der Kopplungskonstanten $a^N/a_{NH_2}^H$ sollte für jede Aminogruppierung in der Größenordnung von 1 ²⁴) sein. Somit wurde auch $a_{NH_2}^H$ erheblich verkleinert. Für das Radikal (VII) werden Werte von $a^N = 0.515$ mT und $a_{NH_2}^H = 0.576$ mT errechnet. Eine solch kleine Differenz in

den Kopplungskonstanten ist natürlich im Spektrum nicht mehr auflösbar. Die Bestimmung der Kopplungen erfolgte wiederum durch Auswertung der Autokorrelationsfunktion und durch anschliessende Spektrens simulation. (vgl. Abb. 29)

Die ESR-Spektren von (VII) und (VIII) zeigen Aufspaltungen in je 9 Einzellinien mit den Intensitätsverhältnissen 1:6:17:32:36:32:17:6:1. Dies lässt sich deuten mit der Annahme, daß $a^N \approx a_{NH_2}^H$ ist. Bei diesen Spektren tritt selten der Fall auf, daß äquivalente Kerne mit verschiedenen Kernspinzahlen annähernd die gleichen Kopplungskonstanten aufweisen. Die Auswertung dieser entarteten Spektren erfordert ein besonderes Vorgehen, das im Folgenden kurz geschildert wird.

Durch die beiden Stickstoffatome wird eine Quintett-Aufspaltung mit den Intensitätsverhältnissen 1:2:3:2:1 hervorgerufen. Die vier Aminoprotonen spalten wiederum jede Quintettlinie im Verhältnis 1:4:6:4:1 auf. Die Gesamtintensität der Protonen beträgt $2^4 = 16$. Unter der berechtigten Annahme, daß $a^N \approx a_{NH_2}^H$ ist gilt für das Gesamtintensitätsverhältnis folgendes Schema:

N										-(16)
		1	2	3	2	1				
		16	32	48	32	16				
H	1	4	6	4	1					• (1)
		2	8	12	8	2				• (2)
			3	12	18	12	3			• (3)
				2	8	12	8	2		• (2)
					1	4	6	4	1	• (1)
	1	6	17	32	36	32	17	5	1	

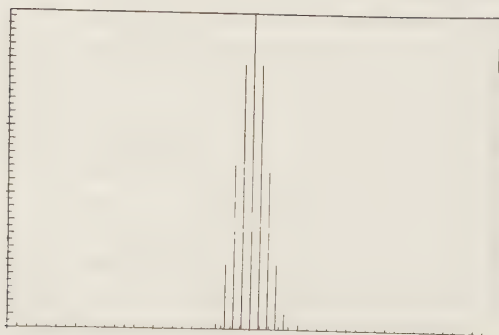


Abb. 27a Strichspektrenrekonstruktion des d^4 -TCIPPD-Radikals (VII).
Aufspaltung durch 4 Deuteriumatome mit $a_{ND_2}^D = 0.088$ mT.

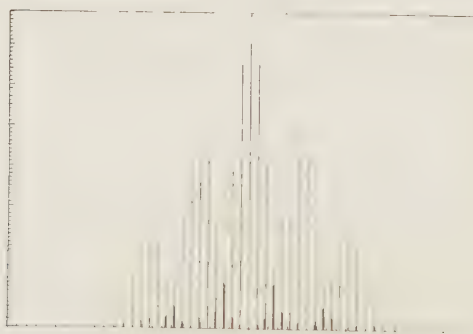


Abb. 27b Strichspektrenrekonstruktion des d^4 -TCIPPD-Radikals (VII).
Aufspaltung durch 2 Stickstoffatome mit $a^N = 0.515$ mT.



Abb. 28a Experimentelles ESR-Spektrum von d^4 -TC1PPD (VII)
in CH_3CN bei $20+0.5^\circ C$. Elektrochemische Darstellung.

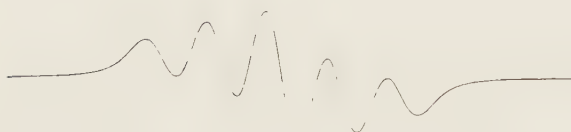


Abb. 28b Simuliertes ESR-Spektrum von d^4 -TC1PPD (VII) mit
den Kopplungskonstanten aus Tab.(5).

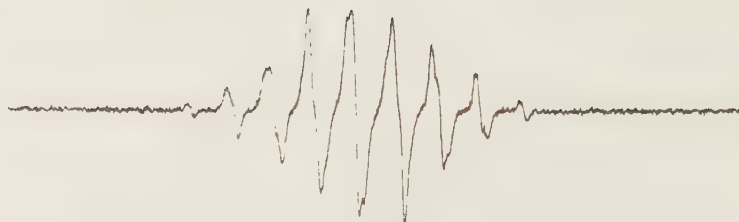


Abb.29a Experimentelles ESR-Spektrum von TC1PPD (VII) in CH_3CN bei $20 \pm 0.5^\circ \text{C}$. Elektrochemische Darstellung.

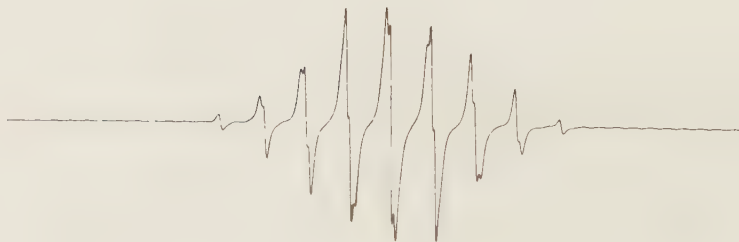


Abb.29b Simulation des ESR-Spektrums von TC1PPD (VII) mit den Kopplungskonstanten aus Tab. (5).

Das Aufspaltungsschema ergibt ein 9 Linienspektrum mit einer Intensitätsverteilung von 1:6:17:32:36:32:17:6:1. Dies entspricht genau dem experimentellen Spektrum. Wählt man für das Verhältnis von $a^N/a^H_{NH_2}$ einen anderen Wert als 1, wählt man z.B. $a^N = 2a^H_{NH_2}$ so ergeben sich völlig andere Intensitätsverteilungen, die nicht mehr mit dem experimentellen Spektrum in Einklang gebracht werden können. Sind die Kopplungskonstanten a_i und a_j zweier verschiedener Kerne n_i und n_j mit den Kernspins I_i und I_j annähernd gleich gross, wenn also eine zufällige Entartung vorliegt, dann gilt für die Zahl N der zu erwartenden Linien, in Erweiterung von Gl.(9)

$$N = (2 n_i I_i + 2 n_j I_j) + 1 \quad (71)$$

Im vorliegenden Fall ist also $N = 4+4+1 = 9$. Eine Aufspaltung durch die Chlorisotope ^{35}Cl ist nicht zu beobachten.

Die Entartung des ESR-Spektrums von (VII) lässt sich durch Deuterierung der Aminogruppe beeinflussen. Elektrolysiert man die freie Base von TC1PPD in CH_3CN mit einem Zusatz von 4% D_2O (99.98% Fa.Merck) so erhält man ein einfaches Fünf-linienspektrum. (siehe Abb.(28)).

Diese 5 Linien werden durch die beiden äquivalenten Stickstoff-atome erzeugt. Das Intensitätsverhältnis folgt mit 1:2:3:2:1 genau einer Binominalverteilung mit $I = 1$ für 2 Kerne. Die Kopplungskonstanten der Deuteriumatome betragen $0.1535 a^H$. $0.1535 a^H_{NH_2} = 0.088 \text{ mT}$ und liegen damit unter der Nachweisgrenze. Sie tragen nur zu einer Verbreiterung der Stickstofflinien bei, wie deutlich aus der Strichspektrenrekonstruktion zu entnehmen ist. Abb.(27b) zeigt eine vollständige Spektrensimulation mit $a^N = 0.515 \text{ mT}$ und $a^D_{ND_2} = 0.088 \text{ mT}$.

Das ESR-Spektrum von TBrPPD zeigt nur geringe Unterschiede gegenüber dem von Tetrachlorparaphenylendiamin.

VI.2. Die Konstitution der N-CH₂-R Gruppierung in den Radikalen von TEPPD (III), DEPPD (V) und TME-PPD (IX)

Die gegenseitige sterische Hinderung der grossen Gruppen -NEt₂ und -NCH₂COOCH₃ beeinträchtigt sicherlich ihre freie Drehbarkeit.

Über die McConnell-Gleichung (34) und über den von McKinney und Geske definierten R-Wert (Gl.(40)) lassen sich Aussagen über den Mittelwert des Verdrillungswinkels δ machen. (vgl. dazu Abb. (4))

Als Bezugssubstanz mit einer freien Drehbarkeit der Methylgruppe dient das TMPPD (II). Die Kopplungskonstante seiner Methylprotonen beträgt 0.677 mT.

Damit erhält man für den R-Wert folgenden Ausdruck

$$p = \frac{a_{\text{N-CH}_2}^{\text{H}_3}}{0.677} - 2 \langle \cos^2 \delta \rangle \quad (22)$$

In Tabelle (6) sind die R-Werte und die Mittelwerte der Verdrillungswinkel δ für die in Frage kommenden Verbindungen zusammengefasst.

Abb.(30) zeigt eine Auftragung der Kopplungskonstanten der β -Protonen von $-N-CH_2-R$ Substituenten gegen $\langle \cos^2 \delta \rangle$.

Tab. 6 Die R-Werte nach Gl.(40) für die verschiedenen PPD-Derivate

Substanz	R	$\langle \cos^2 \delta \rangle$	δ
TEPPD (III)	0.545	0.272	58.5°
DEPPD (V)	0.665	0.332	54.8°
TME-PPD (IX)	0.541	0.270	58.6°
TMPPD (II)	1	0.500	freie Drehbarkeit

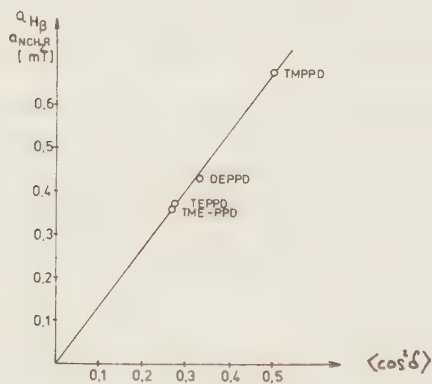


Abb. 30 Auftragung der β -Protonenkopplungskonstanten gegen $\langle \cos^2 \delta \rangle$ errechnet aus Gl.(72).

VII. Ermittlung der quantenchemischen Störparameter

Die verschiedenen Störungen des aromatischen Systems durch die einzelnen Aminogruppierungen $-NR_2$, lassen sich in bekannter Weise durch Änderungen der Coulomb- und Resonanzintegrale, α und β , berücksichtigen. (vgl.dazu die Gleichungen (52) und (53))

Die induktiven Effekte der verschiedenen Substituenten werden durch den Störparameter h_N ausgedrückt. Verdrehungen der C - N Bindung, verschiedenen Bindungsabstände und geometrische Veränderungen am Molekül können durch den Störparameter k_{CN} berücksichtigt werden.

Bei allen Berechnungen dieser Arbeit war $k_{CN} = 1$, dadurch soll die ebene Struktur der Radikale ausgedrückt werden.

Bei den neutralen Paraphenylendiaminen (I), (II) und (IV) sind im Grundzustand Dipolmomente gemessen worden. ²⁵¹)

Dies bedeutet, daß die Moleküle im Grundzustand nicht eben gebaut sind und somit k_{CN} nicht gleich 1 gesetzt werden kann.

Es galt nun für jede einzelne Aminofunktion den entsprechenden Störparameter h_N zu bestimmen, mit denen die experimentellen Ergebnisse in Übereinklang gebracht werden konnten.

Dabei sollten die gefundenen Störparameter allgemein gültig sein und die damit gewonnenen Rechenergebnisse sollten an mehreren experimentellen Ergebnissen überprüfbar sein.

Mit steigendem induktiven Effekt (+i) sollte sich der Wert für h_N erniedrigen. Durch (+i)-Substituenten wird nämlich das Ionisierungspotential des Stickstoffs erniedrigt. Da das Coulombintegral α_N direkt proportional der Ionisierungsenergie ist, sollte nach Gl.(52) auch h_N abnehmen.

Die Bestimmung der einzelnen Störparameter h_N sei kurz skizziert. Zusammen mit dem in der Literatur gut gesicherten Q_{CH}^H -Wert für die Ringprotonen aromatischer Radikalkationen und der experimentellen Kopplungskonstanten a^H lässt sich über die McConnell Gleichung (26) die Spindichte ρ_i^{π} errechnen. Dies geschah für die Substanzen (I), (II) und (III), die jeweils zwei $-NH_2$, $-NMe$ oder $-NEt_2$ Gruppen besitzen. Durch quantenchemische Berechnungen wurde der Zusammenhang zwischen der Spindichte ρ_i^{π} und dem Störparameter h_N ermittelt. Dies geschah einzeln für alle in Abschnitt (IV) aufgeführten MO-Verfahren.

Mit dem Q_{CH}^H -Wert aus der Literatur (24) lässt sich die Spindichte ρ_{Ci}^{π} direkt aus den Kopplungskonstanten a_i^H erhalten. Abb.(31) zeigt als Beispiel die Abhängigkeit der HMO-Spindichten $\rho_{Ci}^{\pi} = c_{ji}^2$ von h_N für ein Kohlenstoffatom i. Es lässt sich also für jede spezielle Aminofunktion ein spezifischer Störparameter h_N finden.

Vollständige MO-Berechnungen der einzelnen Moleküle können dann mit den ermittelten Störparametern ausgeführt werden.

Durch die ausführliche Berechnungen erhält man dann auch die Spindichten an allen anderen Atomen i. Die dazugehörigen Spinpolarisationsparameter lassen sich dann alle über die McConnell Beziehungen (35-37) ermitteln.

Hat man die Störparameter der drei Grundsubstanzen (I), (II) und (III) einmal bestimmt, so sollten in erster Näherung auch die unsymmetrisch substituierten Verbindungen zugänglich sein.

Für die verschiedenen, in Abschnitt (IV) geschilderten MO-Verfahren erwiesen sich folgende Q_{CH}^H -Werte als geeignet ²⁴⁾.

Tab. 7 Die verschiedenen Q_{CH}^H -Werte für die verschiedenen Rechenverfahren

Rechenverfahren	Q_{CH}^H in mT
HMO	2.83
POL-1	2.76
POL-2	2.70

Kennt man die Spindichten $\bar{\rho}_{C_i}^H$ der Ringkohlenstoffatome, so lassen sich die Parameter h_N ermitteln. Abb. 31-32 zeigt die Auftragung der Spindichte $\bar{\rho}_{C_i}^H$ gegen den Störparameter h_N . Für die verschiedenen Aminofunktionen sind die gefundenen Parameter h_N in Tab. (8) zusammengefasst. Da die Störung h_N eine Änderung des Coulombintegrals $\alpha_N = \alpha_C + h_N$ beschreibt, spiegeln sich in h_N die verschiedenen induktiven chemischen Effekte wieder.

Tab. 8 Die ermittelten Coulombstörparameter h_N in der Reihe der Paraphenylendiamine

Aminofunktion	h_N
-NH ₂	1.26
-NMe ₂	0.99
-NEt ₂	0.88

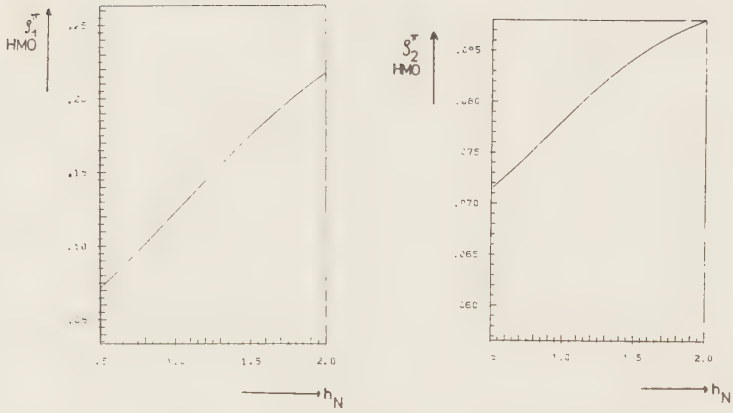


Abb. 31a und 31b Die Abhängigkeit der HMO-Spindichten an den Atomen $\mu=1$ und $\mu=2$ vom Störparameter h_N .

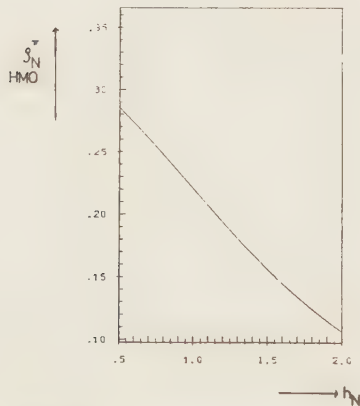


Abb. 31c Die Abhängigkeit der HMO-Spindichte an den Stickstoffatomen $\mu=7$ und $\mu=8$ vom Störparameter h_N .

Mit den Störparametern h_N lassen sich jetzt vollständige Berechnungen der einzelnen Moleküle anschliessen.

Eine wichtige Grösse für die Bestimmung der Stickstoffpolarisationsparameter Q_N und Q_{NH}^H ist die Spindichte am Stickstoff ρ_N^π . Die Auftragung der berechneten Spindichte ρ_N^π als Funktion von h_N zeigt die Abb. (31c,32c). Vergleicht man die Abhängigkeit der Kohlenstoffspindichten ρ_C^π und der Stickstoffspindichten ρ_N^π von h_N , so fällt auf, daß die Steigung der Graphen, im untersuchten Bereich von h_N , verschiedene Vorzeichen besitzt. Mit zunehmender Störung h_N steigt die Spindichte am Stickstoff an und die am Kohlenstoff fällt ab. Dieser Sachverhalt lässt sich experimentell sehr schön an den Werten für die entsprechenden Kopplungskonstanten ablesen. (vgl.Tab. 4).

Es ist gezeigt worden, daß für nicht zu kleine Kopplungskonstanten a_N^H , ebenfalls die vereinfachte McConnell Gleichung $a_N^H = Q_N \cdot \rho_N^\pi$ gilt. Für die Protonenkopplungen der Amino- bzw. Dialkylaminoprotonen sollte in erster Näherung ebenfalls die McConnell Beziehung $a_{NH_2}^H$ bzw. $a_{NMe_2}^H = Q_{NH}^H \cdot \rho_N^\pi$ (vgl.Gl.(27-29)) gelten.

Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse von Spindichteberechnungen, die mit den drei verschiedenen MO-Verfahren erhalten wurden.

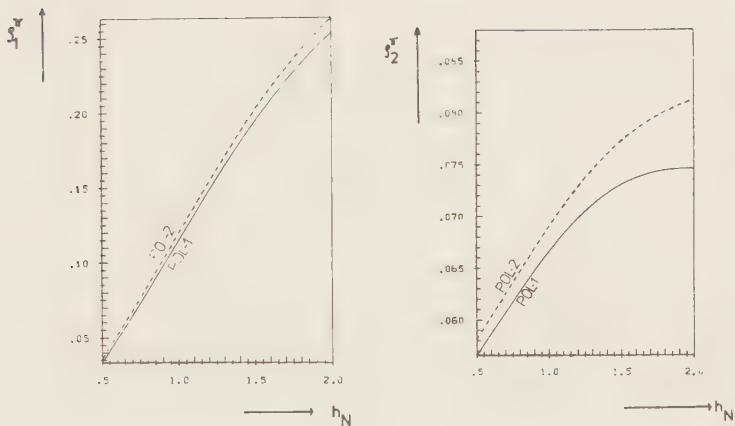


Abb. 32a und 32b Die Abhängigkeiten der Spindichten an den Positionen $\mu=1$ und $1=2$ nach dem POL-1 und POL-2 Verfahren vom Störparameter h_N .

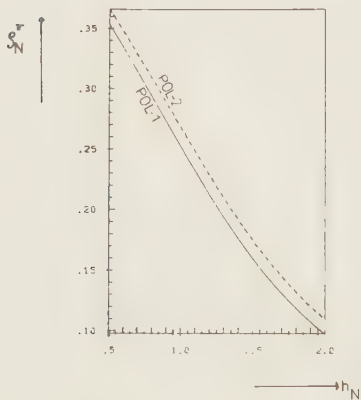


Abb. 32c Die Abhängigkeit der Spindichte an der Positionen $\mu=7,8$ nach dem POL-1 und POL-2 Verfahren vom Störparameter h_N .

Tab. 9 π -Spindichten für die verschiedenen Semichinondiimine und strukturverwandte Radikalkationen, errechnet mit den Störparametern h_N aus Tab.(8).

Substanz	HMO		POL-1		POL-2	
	$\rho_{C_{Ring}}^{\pi}$	$\rho_{C_{1,4}}^{\pi}$	$\rho_{C_{Ring}}^{\pi}$	$\rho_{C_{1,4}}^{\pi}$	$\rho_{C_{Ring}}^{\pi}$	$\rho_{C_{1,4}}^{\pi}$
PPD(I)	0.082	0.151	0.071	0.156	0.074	0.164
TMPPD(II)	0.078	0.172	0.066	0.113	0.069	0.118
TEPPD(III)	0.076	0.110	0.064	0.095	0.066	0.099
DMPPD(IV)	$C_{2,6}:0.093$	$C_1:0.121$	0.097	0.105	0.100	0.110
	$C_{3,5}:0.066$	$C_4:0.146$	0.038	0.154	0.041	0.160
DEPPD(V)	$C_{2,6}:0.098$	$C_1:0.107$	0.108	0.077	0.110	0.082
	$C_{3,5}:0.059$	$C_4:0.143$	0.024	0.150	0.026	0.156
2,3,5,6,7-TMPPD(VI) a)	0.072	0.177	0.057	0.196	0.061	0.204
TC1PPD(VII) b)	0.077	0.156	0.067	0.195	0.070	0.173
						0.211

Substanz	$\rho_{C_{Ring}}^{\pi}$	$\rho_{C_{1,4}}^{HMO}$	ρ_N^{π}	$\rho_{C_{Ring}}^{\pi}$	$\rho_{C_{1,4}}^{POL-1}$	ρ_N^{π}	$\rho_{C_{Ring}}^{\pi}$	$\rho_{C_{1,4}}^{POL-2}$	ρ_N^{π}
9,10-DAA (X)	$C_1:0.043$ $C_2:0.038$	$C_9:0.043$	0.112	0.042 0.032	0.042	0.117	0.042 0.032	0.0.042	0.131
Benzidin	$C_2:0.052$ $C_3:0.046$	0.091	0.117	$C_2:0.049$ $C_3:0.037$	0.096	0.128	$C_2:0.051$ $C_3:0.037$	0.104	0.140
N,N,N',N'- Tetramethyl- benzidin	$C_2:0.056$ $C_3:0.038$	0.071	0.153	0.058 0.022	0.064	0.182	0.059 0.023	0.070	0.195

a) berechnet mit $h_{CH_3} = -0.3$ ⁵⁰⁾b) berechnet mit $k_{CC1} = 0.4$ und $h_{CC1} = 2.25$ ⁹³⁾

VIII.1. Bestimmung der Spinpolarisationsparameter mit Hilfe der einfachen McConnell Näherungen

Aus der McConnell Gleichungen (Gl.34) lassen sich die Spindichten der einzelnen Ringkohlenstoffatome errechnen. Der Spinpolarisationsparameter Q_{CH}^H ist in der Literatur vielfach beschrieben worden. Naturgemäss beeinflusst die Wahl von Q_{CH}^H stark die Ergebnisse der Spindichten. Je nach verwendeter Rechenmethode sind Q_{CH}^H -Werte für Radikalkationen von 2,6 mT bis 3,5 mT erhalten worden ⁹²). Dohrmann hat in mehreren Arbeiten ⁴⁹) an Pyrimidinyl- und Pyrazinylradikalen unter Anwendung des Spinerhaltungssatzes $\sum \rho_i^\pi = 1$, eine rein experimentelle Bestimmung des Q_{CH}^H -Wertes durchgeführt. Den Spinerhaltungssatz kann man nur dann zu Ermittlung von Q_{CH}^H ausnützen, falls man gleichzeitig Betrag und Vorzeichen der Kopplungskonstanten aller π -Zentren kennt. Mit der Untersuchung mehrerer strukturverwandter Radikale lassen sich somit Spinpolarisationsparameter experimentell, d.h. ohne die Anwendung einer MO-Methode, bestimmen. Der so bestimmte Q_{CH}^H -Wert ist dann völlig unabhängig von irgendwelchen quantenchemischen Rechenverfahren und erlaubt rückwirkend eine Überprüfung und Anpassung der MO-Verfahren. Leider ist der Spinerhaltungssatz infolge der "blinden" 1,4-Positionen auf die Paraphenylendiamine nicht anwendbar (bei den Paraphenylendiaminen tragen die 1 und 4 Positionen keine H-Atome, sodaß sich deren Spindichte nicht direkt aus einer McConnell Beziehung ableiten lässt). Daher ist man gezwungen, durch geeignete Wahl von Coulomb- und Resonanzintegralparametern eine möglichst gute lineare Anpassung der Spindichten an die experimentellen Kopplungskonstanten zu erzielen.

Die Auftragung der Kopplungskonstanten a^N bzw. $a_{NH_2}^H$ gegen die Spindichten ρ_N zeigen die Abbildungen (33) und (34,35). Aus der jeweiligen Steigung der Geraden lassen sich die Werte für Q_N und $Q_{NH_2}^H$ entnehmen. Für alle linearen Auftragungen wurden die Steigungen und Achsenabschnitte durch lineare Regression ermittelt. (vgl. Anhang). Als ein Mass für die Güte der Anpassung wurde stets der Korrelationskoeffizient r ermittelt.

Die Ermittlung des Q_{CCH_3} -Wertes nach Gl.(34) erfolgte aus den Spindichtenberechnungen des 2,3,5,6-TMPPD (VI). Unter Annahme der freien Drehbarkeit der Methylgruppe ⁴¹) lässt sich $Q_{CCH_3}^H$ nach Gl.(38) errechnen. Die Methylgruppen der Ringkohlenstoffatome $i = 2,3,5$, und 6 wurden durch induktive Störungen berücksichtigt. Die Coulombintegrale $\alpha_i = \alpha_C + h_{CH_3}$ waren mit $h_{CH_3} = -0.3$ korrigiert ⁵⁰), wie es in der Literatur üblich ist.

Das Verhältnis von $Q_{NH_2}^H$ zu Q_N bewegt sich um 1,1, falls die positive Ladung hauptsächlich am Stickstoff sitzt ²⁷).

Die Ergebnisse sämtlicher Spinpolarisationsparameter sind in Tab (10) zusammengefasst.

Mit den gefundenen Q -Werten ist es jetzt möglich innerhalb der Reihe von Paraphenylendiaminen für die verschiedenen Aminofunktionen die experimentellen ESR-Kopplungskonstanten vorauszusagen. Ein Vergleich zwischen den experimentellen Kopplungskonstanten a und den berechneten Kopplungskonstanten, wie sie aus Gl. (34-37) mit den Spinpolarisationsparametern folgen, zeigt (10a).

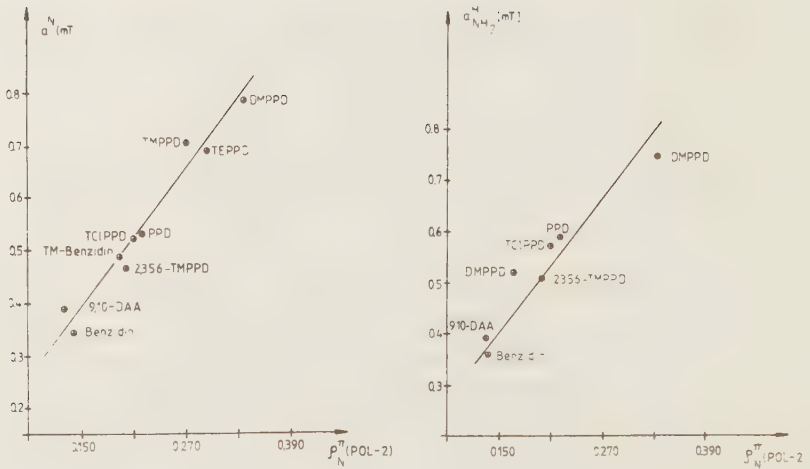


Abb. 33 und 34 Korrelationen zwischen den Stickstoffkopplungskonstanten a_N und den Aminoprotonenkopplungskonstanten und der berechneten Spindichte am Stickstoff ρ_N^{π} .

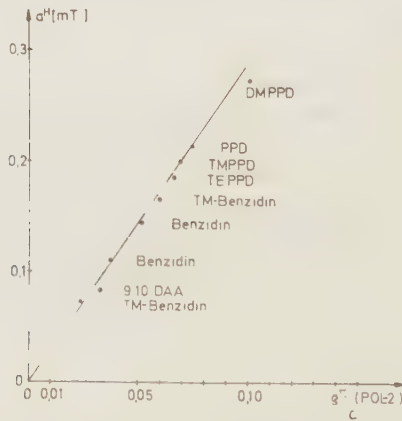


Abb. 35 Korrelation zwischen den Ringprotonenkopplungskonstanten und der Spindichte an den Ringkohlenstoffatomen ρ_C^{π} .

Tab. 10 Spinpolarisationsparameter für Paraphenylendiamine, erhalten aus den McConnell-Beziehungen (35), (36) und (37), sowie Korrelationskoeffizienten r

Rechenverfahren	Q^N [mT]	r	$Q_{NH_2}^H$ [mT]	r	$Q_{NMe_2}^H$ [mT] ^{a)}	r	$Q_{CCH_3}^b$ [mT]	$Q_{NH_2}^H / Q_{NH_2}^N$
HMO	2.93 ± 0.08	0.983	3.03 ± 0.06	0.987	2.98 ± 0.03	0.998	2.15	1.03
POL-1	2.39 ± 0.09	0.977	2.85 ± 0.03	0.988	2.45 ± 0.08	0.994	2.72	1.19
POL-2	2.30 ± 0.09	0.985	2.64 ± 0.06	0.990	2.33 ± 0.07	0.996	2.54	1.15

a) ermittelt an den Verbindungen (II), (IV) und TM-Benzidin.

b) ermittelt aus Gl.(38) mit Verbindung (VI).

Tab. 10a Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Kopplungskonstanten [mT]
Die Berechnung erfolgte mit den Spinpolarisationsparametern aus Tab. 10

Substanz	HMO		POL-1		POL-2		Experiment					
	a^H	a^N	a^H	a^N	a^H	a^N	a^H	a^N				
			a_{NR_2}		a_{NR_2}		a_{NR_2}	a_{NR_2}				
PPD (I)	0.232	0.545	0.564	0.196	0.480	0.572	0.200	0.499	0.573	0.213	0.529	0.588
TMPPD (II)	0.220	0.650	0.662	0.182	0.607	0.622	0.186	0.621	0.629	0.199	0.705	0.677

- 103a -

VII.2. Bestimmung der Spinpolarisationsparameter Q_N^N und Q_{CN}^N mit Hilfe der Karplus-Fraenkel Beziehungen

Bei Kenntnis der Spindichten aus Tab.(10) ergibt die vereinfachte Karplus-Fraenkel Beziehung (Gl.(73))

$$a^N = Q_N^N \rho_N^{\pi} + Q_{CN}^N \rho_c^{\pi} \quad (73)$$

ein Gleichungssystem mit n Gleichungen, wobei n die Anzahl der untersuchten Radikale ist.

Die Lösung dieses Gleichungssystems und eine gleichzeitige Optimierung der Lösungen erfolgte mit einem Rechenprogramm des Regionalen Rechenzentrums Erlangen (RRZE)

Die Ergebnisse für die Karplus-Fraenkel Parameter sind für die verschiedenen Rechenverfahren in Tab.(11) eingetragen.

Tab. 11 Karplus-Fraenkel Spinpolarisationsparameter für die Reihe der Paraphenylendiamine und strukturverwandter Verbindungen

Rechenmethode	Q_N^N	Q_{CN}^N	[mT]
HMO	3,27	-0.41	
POL 1	2.51	0.23	
POL 2	2.41	0.11	

VII.3. Die Behandlung der Methylgruppe durch das Hyperkonjugationsmodell

In zahlreichen Arbeiten ⁹⁴) sind methylsubstituierte Radikalkationen untersucht worden. Der Mechanismus, der für eine endliche Spinpopulation an den β -Protonen der Methylgruppe sorgt, war der Gegenstand mehrerer Arbeiten. Es wurde gezeigt, daß eine δ - π -Spinpopulation allein nicht zur Erklärung des Phänomens ausreicht ⁹⁵).

Es gilt als sicher, daß die Hyperkonjugation einen grossen Beitrag zur endlichen Spinpopulation an den β -Protonen liefert. Das MO-Modell trägt der hyperkonjugativen Betrachtungsweise dadurch Rechnung, daß es die drei Wasserstoffatome eines Methylsubstituenten als ein Pseudoatom H_3 betrachtet, das über drei Gruppenorbitale $\phi_{H_3}^{1,2,3}$ verfügt ⁵⁰).

Diese Orbitale sind Linearkombinationen der 1s-Funktionen der drei Wasserstoffatome der Methylgruppe H_I , H_{II} und H_{III} . Denkt man sich das Atom H_3 in der gleichen Ebene liegend wie die π -Elektronenzentren (vgl. Abb. 36), so befinden sich demzufolge die Atome H_I und H_{III} über bzw. unterhalb dieser Ebene. Von den drei Gruppenorbitalen des Pseudoatoms H_3 hat dann $\phi_{H_3}^{(3)}$ die richtige Symmetrie, um mit den π -Orbitalen des Systems wechselwirken zu können.

$$\phi_{H_3}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{3}} (s_I + s_{II} + s_{III})$$

$$\phi_{H_3}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (s_I + s_{II} - s_{III})$$

$$\phi_{H_3}^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_I - s_{II})$$

Durch die Hyperkonjugation ist es also möglich, daß ein ungepaartes Elektron sich direkt von einem π -Orbital in das Gruppenorbital delokalisieren kann. Für eine frei-rotierende Methylgruppe verteilt sich die Spinpopulation gleichmässig auf die drei 1s-Orbitale der β -Protonen, sodaß sich eine Beziehung zwischen $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ und $\rho_{\text{H}_3}^{1\text{s}}$ darstellen lässt:

$$a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 1/3 \cdot Q_{\text{H}} \cdot \rho_{\text{H}_3}^{1\text{s}} \quad (74)$$

Q_{H} ist mit der Kopplungskonstanten eines reinen $\text{H}^\bullet$ -Radikals (51.0 mT) identisch.

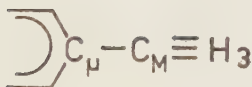
In einer HMO-Rechnung wird das Pseudoatom ($\equiv\text{H}_3$) in bekannter Weise durch die Wahl geeigneter Coulomb- und Resonanzintegrale berücksichtigt.

Coulombintegrale

$$\alpha_{\text{M}} = \alpha_{\text{C}} + h_{\text{M}} \cdot \beta \quad \text{mit } h_{\text{M}} = 0.0$$

$$\alpha_{\text{H}_3} = \alpha_{\text{C}} + h_{\text{H}_3} \cdot \beta \quad \text{mit } h_{\text{H}_3} = 0.0$$

$$\alpha_{\mu} = \alpha_{\text{C}} + h_{\mu} \cdot \beta \quad \text{mit } h_{\text{C}} = -0.3$$



Resonanzintegrale

$$\beta_{\mu\text{M}} = k_{\mu\text{M}} \cdot \beta \quad \text{mit } k = 1.0$$

$$\beta_{\text{MH}_3} = k_{\text{MH}_3} \cdot \beta \quad \text{mit } k_{\text{H}_3} = 3.0$$

Abb. 36 Hyperkonjugationsmodell

Das HMO-Modell liefert somit Spinpopulationen $c_{\mu H_3}^2$ an den Methylprotonen, die eine gute Näherung für die Spindichte $\rho_{H_3}^{1s}$ in Gl.(74) darstellen. Durch Gl.(74) ist die Kopplungskonstante der Methylprotonen mit $c_{\mu H_3}^2$ verknüpft.

Die Numerierung der einzelnen Atompositionen ist in Abbildung (37) dargestellt.

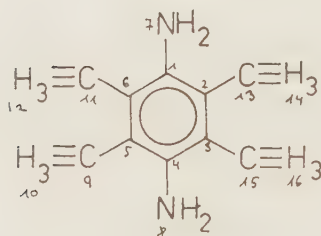


Abb. 37 Die Atompositionen im Hyperkonjugationsmodell

Substanz	HMO-Spinpopulationen
2,3,5,6-TMPPD (IV)	$\rho_{9,11,13,15}^{\pi} = 0.0881$

Damit ergibt sich nach Gl.(74) ein Q_H -Wert von 5.27 mT. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit $Q_H = 5.10$ mT für das Wasserstoffradikal.

Damit ist gezeigt, das die Störparameter aus Abb.(36) ein gutes Modell für die Beschreibung einer Methylgruppe am aromatischen Ring sind.

VII.4. Diskussion der Spinpolarisationsparameter

VII.4.1. Der Parameter Q_{CH}^H

Die in dieser Arbeit verwendeten Werte für Q_{CH}^H liegen gut innerhalb des gebräuchlichen Wertebereiches. Für die Radikalkationen aromatischer Kohlenwasserstoffe fanden Lewis und Singer⁹⁶⁾ unter Anwendung der einfachen McConnell Beziehung (Gl.(34)) zusammen mit der Hückeltheorie einen Q_{CH}^H -Wert von 3.57 mT. Das McLachlansche Verfahren POL-1 führt bei den selben Radikalkationen auf einen Wert von 2.54 mT. Beide Werte sind für die hier untersuchten Radikale nur von geringem Wert. Mit einem Q_{CH}^H -Wert würde ein viel zu kleiner Störparameter h_{NH_2} resultieren würde ($h_{NH_2} < 0.5$). Ein solch kleiner Parameter h_N hätte einen Energieeigenwertkoeffizient x_J ($J=5$) in der Größenordnung von 10^{-13} zur Folge (vgl. Abb.(39)) und damit wäre die Energie des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) praktisch gleich dem der nichtbindenden Niveaus ($x_J=0$) und die HOMO-Energien aller anderen Substanzen lägen im antibindenden Zustand. Man erkennt deutlich, daß sich ein Q_{CH}^H -Wert, der an reinen Kohlenwasserstoffen ermittelt wurde, nicht auf substituierte Verbindungen übertragen lässt.

Legt man den Q_{CH}^H -Wert von 2.54 mT aus den McLachlanschen Berechnungen zugrunde, so gerät h_N in einen Bereich von grösser als zwei. In der Literatur beschriebene Werte für h_N bewegen sich für eine Aminogruppe zwischen 1.00 und 1.50 (50).

Bei der ersten Interpretation des ESR-Spektrums von PPD (I) wählten Melchior und Maki (71) den Störparameter h_{NH_2} willkürlich zu 0.85. Dies führte auf einen $Q_{CH}^H(HMO)$ -Wert von 2.3 mT. Als Q_N -Wert ergab sich dann 2.5 mT. Den an sich für Radikalanionen besser geeigneten Q_{CH}^H -Wert von 2.3 mT wählten Bullock und Howard (97) für Berechnungen am PPD(I). Sie finden dann einen $Q_N(POL-1)$ -Wert von 2.35 mT.

In beiden Arbeiten wird jeweils nur eine Substanz untersucht und daher sind die erhaltenen Q -Werte selbst innerhalb der Reihe der Paraphenylendiamine nicht zu verallgemeinern.

Der von Zeldes und Livingston (98) und auch von Dohrmann (49) unter Anwendung des Spinerhaltungssatzes gefundene Q_{CH}^H -Wert von 2.6 ± 0.2 mT liefert vernünftige Störparameter h_N mit denen sich auch andere experimentelle Sachverhalte wie weiter unten ausgeführt, sehr gut beschreiben lassen.

VII.4.2. Die Parameter Q_N^N und Q_{CN}^N

Die grosse Anzahl an Arbeiten (99-108), die sich mit der Bestimmung der Q-Werte für die Stickstoffhyperfeinstruktur in ESR-Spektren befassen, zeigt schon die Schwierigkeiten auf, einheitliche Werte für diese Polarisationsparameter zu finden.

Der grösste Teil der Arbeiten bezieht sich auf N-haltige Heterocyclen und versucht entweder die Stickstoffkopplungen als nur von ρ_N^π abhängig zu beschreiben (Gl. 35), oder andererseits die Polarisierung durch die Spindichten an den Nachbaratomen mit zu berücksichtigen (Gl. 73).

Die aus Untersuchungen an N-Heterocyclen gewonnenen Ergebnisse lassen sich nur bedingt auf aminosubstituierte Aromaten übertragen.

Es hat sich aber gezeigt, daß für Radikale mit verschiedenen Stickstofffunktionen $-NR_2$ jeweils spezielle Q-Parameter benutzt werden müssen (27, 2).

Eine Bestimmung der Q-Parameter ist in der Reihe der Paraphenylendiamine bisher nicht systematisch vorgenommen worden. Dies liegt zum Teil an den sehr linienreichen und schwer zu interpretierenden ESR-Spektren dieser Verbindungsklasse und an den damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Kopplungskonstanten.

Die gefundenen Q-Parameter lassen sich nicht direkt mit Literaturwerten vergleichen, da keine systematische Untersuchungen an Aminogruppierungen vorliegen. Nur vereinzelt werden Werte für diese Gruppierungen erwähnt. Eine neuere Untersuchung von Aminochinonen führt auf einen Q_N Wert von 2.5 mT und einen Q_{CH}^H -Wert von 3.0 mT (109).

Smith, Stevens und Kaba¹¹⁰⁾ untersuchten die Radikalkationen von Hydrazin und dessen Methylderivaten. Sie deuten an, daß mit den Q-Werten dieser Stoffklasse auch die Paraphenylendiamine zu behandeln seien. Sie finden in der HMO-Näherung mit Hilfe der Karplus-Fraenkel Gleichung (73) einen Satz von verschiedenen Q-Werten, je nachdem welchen Substituenten der Stickstoff trägt. Folgende Werte wurden bestimmt:

$$Q_N^N = (S_N + 2Q_{NC}^N) = 3.12 \text{ mT}; \quad Q_N^N = (S_N + 2Q_{NH}^N) = 2.31 \text{ mT}$$

$$\text{und } Q_N^N = (S_N + Q_{NC}^N + Q_{NH}^N) = 2.71 \text{ mT}.$$

Dabei scheint es problematisch, die von Hydrazinradikalen abgeleiteten Q-Werte auf die strukturell doch erheblich verschiedenen Paraphenylendiamine anzuwenden.

Über eine Untersuchung an Benzidinen und an PPD-Derivaten ((I) und (II)), berichten Smetjtek et al.¹¹¹⁾. Die Q-Werte bestimmen sie sowohl nach dem Hückelschen, als auch nach dem McLachlan Verfahren durch Anpassung der Coulombparameter und unter Festlegung des Q_{CH}^H -Wertes. Ausser ESR-Daten werden keine anderen experimentellen Ergebnisse herangezogen oder verglichen.

Obwohl in der zahlreich erschienenen Literatur über Q_N sich die Werte von 1.9 bis 3.1 mT erstrecken, scheint sich dennoch in jüngster Zeit ein Wert von annähernd 2.5 mT herauszukristallisieren.

Dohrmann hat unter Anwendung der Spinerhaltungssatzes für Q_N^N einen Wert von $2,53 \pm 0.09 \text{ mT}$ ermittelt.

Die gefundenen Werte dieser Arbeit passen gut in diesen Rahmen.

Der Einfluss der benachbarten Spinpopulationen auf ρ_N^H scheint gering zu sein. Über den Parameter Q_{CN}^N wird eine geringfügige Korrektur durch die Nachbarspindichten berücksichtigt. Der tragende Term in Gl. (73) beschreibt die Abhängigkeit von der p_z -Spinpopulation am Stickstoff über den Parameter Q_N .

In der Literatur schwanken die Angaben über Q_{CN}^N in einem Bereich von -0.4 bis +0.9 mT²⁷⁾. Viele Autoren vermuten, daß Q_{CN}^N nahezu Null ist. Die untergeordnete Rolle von Q_{CN}^N wird im Rahmen der vorliegenden Untersuchung durch die schwache Verbesserung der Anpassung bei der Berücksichtigung dieses Parameters bestätigt.

Der Parameter Q_{CN}^N wird wiederum stark durch die Störparameterwahl bei der Berechnung der Spindichten beeinflusst¹¹²⁻¹¹⁵⁾. Barton und Fraenkel¹¹⁶⁾ bestimmten für das Fragment C-NH-C einen Q_{CN}^N -Wert von 0.262 mT; Talcaft und Myers¹¹⁷⁾ dagegen finden -0.170 mT.

Poupko und Silver¹¹⁸⁾ errechnen in einer theoretischen Arbeit die δ - π Spinpolarisationsparameter für das δ -Fragment C-CH-NH₂. Sie deuten an, daß ihre Ergebnisse auch für aromatische Aminoverbindungen gültig sein sollten. Für das PPD (I) benötigen sie aber den viel zu niedrigen Q_{CH}^H -Wert von 2.3 mT. Dieser niedrige Wert ist allgemein anerkannt für aromatische Radikalanionen. Für die Radikalkationen der Paraphenylendiamine führt er viel zu niedrige Energieniveauswerte des höchsten besetzten Orbitals (HOMO).

Aus theoretischen Überlegungen heraus sollte Q_{CN}^N ein negatives Vorzeichen besitzen, wie Barton und Fraenkel¹¹⁶⁾ ausführen, obwohl sie selbst für Q_{CN}^N einen leicht positiven Wert finden.

Innerhalb der Fehlergrenzen ist dies aber völlig verständlich. Wiederum unter Anwendung des Spinerhaltungssatzes bestimmt Dohrmann ⁴⁹⁾ für Q_{CN}^N einen negativen Betrag von -0.27 ± 0.13 mT.

VII.4.3. Der Parameter Q_{NH}^H

Einen ersten Hinweis auf die Größenordnung von Q_{NH}^H gab die Untersuchung des Radikalkations NH_3^+ ¹¹⁹⁾. Infolge ihrer ebenen Anordnung erwiesen sich die protonierten Kationenradikale der N-Heterocyclen als günstige Objekte zum Studium des Q_{NH}^H -Wertes. C.S. Johnson und H.S. Gutowsky ¹²⁰⁾ untersuchten das diprotonierte 4,4'-Dipyridylradikalkation und fanden durch MO-Spindichteberechnungen einen Q_{NH}^H -Wert von ca. 2.5 mT.

Ebenfalls um 2.5 mT bewegen sich die experimentellen Werte, die unter Ausnützung des Spinerhaltungssatzes gefunden wurden ⁴⁹⁾.

Dabei wurde festgestellt, daß für Neutral- und Kationenradikale jeweils ein anderer Q_{NH}^H -Wert benutzt werden muss. Demnach besteht eine starke Ladungsabhängigkeit des Q_{NH}^H -Wertes.

Für Neutralradikale wurde Q_{NH}^H zu -1.0 ± 0.15 mT bestimmt.

Ebenfalls in neuerer Zeit ist die Temperaturabhängigkeit der NH-Protonenkopplungskonstanten $a_{NH_2}^H$ untersucht worden ¹²¹⁾.

Für die Paraphenylendiamine (I) und (IV) fanden Bullock und Howard eine Abhängigkeit aufgrund einer leicht gehinderten Rotation der als eben betrachteten Aminogruppe. Die Energiebarriere dieser Rotation ist mit 9.9 ± 0.8 kJmol⁻¹ sehr gering. Eine reine δ - π Wechselwirkung der 1s-Funktion der Aminoprotonen mit der π -2p_z-Funktion des Stickstoffs sollte temperaturunab-

hängig sein.

Die gefundene Temperaturabhängigkeit deutet, ähnlich wie bei Untersuchungen des OH-Restes auf einen temperaturabhängigen Hyperkonjugationseffekt hin ¹²²). (z.B. leicht gehinderte Rotation).

Die Bestimmung des Vorzeichens von Q_{NH}^H gelang Barton und Fraenkel. Da die Spindichte am Stickstoff sicher positiv ist, die ermittelten N-H Kopplungsparameter aber negativ sind ergibt sich nach Gl.(36) für Q_{NH}^H ebenso wie für Q_{CH}^H ein negatives Vorzeichen.

Der gefundene Q_{NH}^H -Wert deckt sich gut mit den bisherigen Literaturwerten.

VII.5. Spindichteberechnungen mit aufwendigeren quantenchemischen Rechenmethoden (MNDO/2)

Mit einem MNDO/2 (Modified Neglect of Differential Overlap)-Programm nach Dewar und Thiel ¹²³) wurden die Semichinonradikale von PPD⁺ (I) und TMPPD⁺ (II) berechnet. Das benutzte Programm optimiert unter anderem die Bindungslängen des Moleküls. Um die Rechenzeit abzukürzen wurden alle Bindungslängen durch kristallographische Daten vorgegeben. Röntgenstrukturanalysen liegen vom Jodid des TMPPD⁺ ¹²⁴) vor.

Eine jede Berechnung mit dem MNDO/2-Programm bestand aus zwei Rechenzyklen mit jeweils 25 SCF-Iterationen.

Das benutzte Programm benötigt keine Anpassung irgendwelcher Störparameter, es berücksichtigt die Ionisierungspotentiale der Atome in den jeweiligen Valenzzuständen.

Als Ergebnisse der Rechnungen sind die Spindichten in Tab.(12) zusammengefasst. Mit den McConnell-Beziehungen (34-37) errechnen sich die Q-Parameter, die ebenfalls in Tab.(12) mit- angegeben sind. Zum Vergleich sind die Q-Werte der POL-2 mit- angegeben.

Tab. 12 Ergebnisse der MNDO/2-Rechnungen und die daraus erhaltenen Q-Werte[mT] im Vergleich zu den Q-Werten aus den einfachen POL-2 Rechnungen.

Substanz	MNDO/2			POL-2
	$\rho_{C^{*}Ring}^{\pi}$	ρ_N^{π}		
PPD(I)	0.082	0.199	$Q_{CH}^H = 2.73$	$Q_{CH}^H = 2.70$
			$Q^N = 2.62$	$Q^N = 2.30$
			$Q_{NH_2}^H = 2.95$	$Q_{NH_2}^H = 2.64$
			$Q_{NMe_2}^H = 2.49$	$Q_{NMe_2}^H = 2.33$

Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass die einfachere POL-2 Methode bei Radikalen durchaus in der Lage ist befriedigende Ergebnisse zu liefern, die sonst nur mit anspruchsvolleren Verfahren erhalten werden können.

VIII. Ergebnisse der Berechnungen und Korrelation mit Molekülgrößen

Ein Ziel dieser Arbeit war es die Störparameter h_N für die verschiedenen Aminofunktionen durch eine Analyse der ESR-Kopplungskonstanten zu finden. Die Berechnungen die mit diesen Parameter erhalten werden, sollten auch andere experimentelle Sachverhalte gut beschreiben.

In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Messdaten mit den entsprechenden berechneten Molekülparametern verglichen.

VIII.1. Die Ladungsdichte

Da in der Literatur der Begriff Ladungsdichte oft für zwei verschiedene, wenn auch eng verwandte Eigenschaften benutzt wird, sei eine Ableitung der hier benutzten Größen vorangestellt.

Der in dieser Arbeit benutzte Ausdruck für q_μ ist identisch mit der Ladungsdichte wie sie Streitwieser beschrieben hat⁵⁰). Weiterhin wird auch die von Hückel eingeführte Ladungsordnung erklärt und der Zusammenhang mit der Ladungsdichte hergestellt. Nach Gl.(57) sind die Quadrate der LCAO-Koeffizienten $c_{j\mu}^2$ ein Mass für die Wahrscheinlichkeit δW ein Elektron an der Stelle μ zu finden. Die Summe der Wahrscheinlichkeiten über alle Atome des Moleküls ist natürlich gleich eins.

$$\sum_{\mu=1}^n \delta W_\mu = \sum_{\mu=1}^n c_{j\mu}^2 = 1 \quad (75)$$

Ein Elektron im Molekülorbital ψ_J an der Stelle μ liefert demnach einen Ladungsbeitrag $\delta Q_{J\mu}$

$$\delta Q_{J\mu} = e_0 \cdot \int \psi_{J\mu}^2 = e_0 c_{J\mu}^2 \quad (76)$$

Sind die einzelnen Energieniveaus in einem Molekül mit Z_{π} -Elektronen aufgefüllt, so besitzt jedes MO gemäss dem Pauli Prinzip höchstens 2 Elektronen. Die Besetzungszahl b_J eines MO's kann demnach null sein (nichtbesetztes Orbital), für $b_J=1$ liegt ein Radikalion vor und für $b_J=2$ ist das MO vollständig gefüllt.

Der Ladungsbeitrag Q_{μ} von allen besetzten Molekülorbitalen an der Stelle μ ist demnach:

$$Q_{\mu} = \sum_{J=1}^n b_J \delta Q_{J\mu} = e_0 \sum_{J=1}^n b_J c_{J\mu}^2 = e_0 q_{\mu} \quad (77)$$

Die Summe:

$$\sum_{J=1}^n b_J c_{J\mu}^2 = q_{\mu} \quad (78)$$

wird bei Hückel als Ladungsordnung q_{μ} bezeichnet und gibt den in Elektronenladungen ausgedrückten Beitrag sämtlicher $Z_{\pi} - \pi$ -Elektronen wieder.

In einem neutralem Benzolmolekül führt die gleichmässige Verteilung der 6 π -Elektronen zu einer Ladungsordnung von $q_{\mu} = 1$ an jedem einzelnen Kohlenstoffatom μ . Für neutrale Paraphenylendiamine ist die π -Elektronenzahl $Z_{\pi} = 10$. Für die entsprechenden Radikalkationen ist $Z_{\pi} = 9$. Die Summe der Ladungsordnungen muss nach der Hückelschen Definition gleich der Gesamtzahl Z_{π} der π -Elektronen des Systems sein.

$$\sum_{\mu=1}^n q_{\mu} = Z_{\pi} \quad (79)$$

Streitwieser ⁵⁰⁾ definiert die Ladungsdichte q_{μ}^c für Kohlenstoffatome folgendermassen

$$q_{\mu}^c = 1 - q_{\mu} \quad (80)$$

für Stickstoffatome gilt entsprechend

$$q_{\mu}^N = 2 - q_{\mu} \quad (81)$$

Diese Ladungsdichte gibt demnach deutlicher Auskunft über das Vorzeichen der eigentlichen Teilladungen. Sie kennzeichnet positive oder negative Ladungsbeiträge an den einzelnen Positionen μ . Sie entspricht somit mehr dem chemischen Sprachgebrauch.

In der Tabelle (13-15) sind sämtliche berechneten HMO-Ladungsdichten (Gl. 80 und 81) für alle untersuchten Substanzen aufgeführt. Natürlich ändert sich die Ladungsdichte beim Übergang vom neutralen Paraphenylendiamin zum positiv geladenen Radikalkation.

Tab. 13 Ladungsdichten q_{μ} an der Stelle μ für die Neutralsubstanzen

Substanz	Ladungsdichten q_{μ}		
PPD(I)	$q_{1,4} = 0.015$	$q_{2,3,5,6} = -0.075$	$q_{7,8} = 0.136$
TMPPD(II)	$q_{1,4} = 0.006$	$q_{2,3,5,6} = -0.084$	$q_{7,8} = 0.163$
TEPPD(III)	$q_{1,4} = -0.002$	$q_{2,3,5,6} = -0.092$	$q_{7,8} = 0.186$
DMPPD(IV)	$q_1 = 0.014$ $q_2 = 0.007$	$q_{2,6} = -0.085$ $q_{3,5} = -0.075$	$q_7 = 0.166$ $q_8 = 0.134$
DEPPD(VI)	$q_1 = 0.011$ $q_2 = 0.000$	$q_{2,6} = -0.093$ $q_{3,5} = -0.074$	$q_7 = 0.192$ $q_8 = 0.132$
2,3,5,6- TMPPD (VI)	$q_{1,4} = -0.061$	$q_{2,3,5,6} = -0.028$	$q_{7,8} = 0.118$
TC1PPD (VII)	$q_{1,4} = 0.0015$	$q_{2,3,5,6} = -0.077$	$q_{7,8} = -0.167$
9,10-DAA (X)	$q_{9,10} = 0.167$	$q_1 = 0.040$ $q_2 = 0.013$	$q_{15,16} = 0.272$
Benzidin	$q_{1,9} = 0.062$	$q_{2,6,8,10} = -0.076$ $q_{3,5,7,11} = -0.005$ $q_{4,12} = -0.052$	$q_{13,14} = 0.152$
N,N,N',N'- Tetramethyl- benzidin	$q_{1,9} = 0.058$	$q_{2,6,8,10} = -0.085$ $q_{3,5,7,11} = -0.007$ $q_{4,12} = -0.060$	$q_{13,14} = 0.186$

Tab. 14 Ladungsdichten q_{μ} an den Stellen μ für die Semichinondiimine

Substanz	Ladungsdichten q_{μ}		
PPD(I)	$q_{1,4} = 0.162$	$q_{2,3,5,6} = 0.006$	$q_{7,8} = 0.326$
TMPPD(II)	$q_{1,4} = 0.125$	$q_{2,3,5,6} = -0.007$	$q_{7,8} = 0.389$
TEPPD(III)	$q_{1,4} = -0.096$	$q_{2,3,5,6} = -0.017$	$q_{7,8} = 0.438$
DMPPD(IV)	$q_1 = 0.136$	$q_{2,6} = 0.009$	$q_7 = 0.417$
	$q_4 = 0.154$	$q_{3,5} = -0.008$	$q_8 = 0.290$
DEPPD(V)	$q_1 = 0.120$	$q_{2,6} = 0.010$	$q_7 = 0.467$
	$q_4 = 0.147$	$q_{3,5} = -0.015$	$q_8 = 0.277$
2,3,5,6-TMPPD(VI)	$q_{1,4} = 0.116$	$q_{2,3,5,6} = 0.044$	$q_{7,8} = 0.295$
TC1PPD(VII) 9,10-DAA(X)	$q_{1,4} = 0.157$	$q_{2,3,5,6} = 0.0004$	$q_{7,8} = 0.312$
	$q_{9,10} = 0.169$	$q_1 = 0.040$	$q_{15,16} = 0.272$
		$q_2 = 0.013$	
Benzidin	$q_{1,9} = 0.153$	$q_{2,6,8,10} = -0.024$	$q_{13,14} = 0.269$
		$q_{3,5,7,11} = 0.041$	
		$q_{4,12} = 0.044$	
N,N,N',N'- Tetramethyl- benzidin	$q_{1,9} = 0.129$	$q_{2,6,8,10} = -0.029$	$q_{13,14} = 0.339$
		$q_{3,5,7,11} = 0.031$	
		$q_{4,12} = 0.028$	

Tab. 15 Ladungsdichten q_{μ} an den Stellen μ für die Chinondiimine

Substanz	Ladungsdichten q_{μ}		
PPD(I)	$q_{1,4} = 0.317$	$q_{2,3,5,6} = 0.089$	$q_{7,8} = 0.505$
TMPPD(II)	$q_{1,4} = 0.251$	$q_{2,3,5,6} = 0.073$	$q_{7,8} = 0.604$
TEPPD(III)	$q_{1,4} = 0.222$	$q_{2,3,5,6} = 0.065$	$q_{7,8} = 0.646$
DMPPD(IV)	$q_1 = 0.257$ $q_4 = 0.300$	$q_{2,6} = 0.102$ $q_{3,5} = 0.058$	$q_7 = 0.673$ $q_8 = 0.449$
DEPPD(V)	$q_1 = 0.228$ $q_4 = 0.291$	$q_{2,6} = 0.107$ $q_{3,5} = 0.044$	$q_7 = 0.754$ $q_8 = 0.754$
2,3,5,6-TMPPD(VI)	$q_{1,4} = 0.293$	$q_{2,3,5,6} = 0.116$	$q_{7,8} = 0.475$
TC1PPD(VII)	$q_{1,4} = 0.314$	$q_{2,3,5,6} = 0.078$	$q_{7,8} = 0.494$
9,10-DAA(X)	$q_{9,10} = 0.329$	$q_1 = 0.083$ $q_2 = 0.050$	$q_{15,16} = 0.385$
Benzidin	$q_{1,9} = 0.244$	$q_{2,6,8,10} = 0.028$ $q_{3,5,7,11} = 0.086$ $q_{4,12} = 0.860$	$q_{13,14} = 0.386$
N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin	$q_{1,9} = 0.200$	$q_{2,6,8,10} = 0.027$ $q_{2,5,7,11} = 0.067$ $q_{4,12} = 0.116$	$q_{13,14} = 0.492$

VIII.2. Die Energien der einzelnen Molekülorbitale x_j

Als Ergebniss einer HMO-Berechnung erhält man zur Beschreibung der energetischen Lage von einzelnen Niveaus die Energieeigenkoeffizienten x_j .

Die Eielektronenenergieeigenwert x_j sind demnach gegeben durch

$$\xi_j = \alpha + x_j \beta \quad (82)$$

Relativ zur Energie eines Elektrons im Atomorbital (AO) gehören positive Lösungen von x_j zu antibindenden Zuständen. Der nichtbindende Zustand ist durch $x_j = 0$ gekennzeichnet. Das Molekülorbitalschema von PPD(I) ist in Abb.(38) dargestellt. Die 1,4-symmetrisch substituierten Paraphenylendiamine gehören zur Symmetriegruppe D_{2h} . Bei der Diskussion der Energieeigenwertkoeffizienten ist es nützlich, die Verschiebung der einzelnen Energieniveaus bei Einführen der verschiedenen Aminofunktionen zu betrachten. Die Modellsubstanz für die Paraphenylendiamine ist in der HMO - Näherung

das Chinondimethan ³⁸⁾. Bei diesem Molekül werden die exocyclischen C=C Doppelbindungen natürlich durch die reinen Coulombintegrale α und Resonanzintegrale β beschreiben. Die Störparameter sind in diesem Falle also $h_N = 0$ und $k_{CN} = 1$.

Abb. 38 zeigt die Abhängigkeit der einzelnen Energieniveaus vom Störparameter h_N .

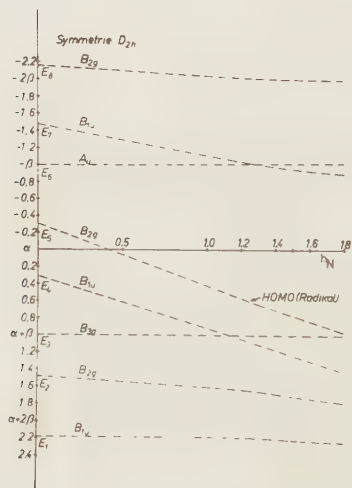


Abb. 38 Die Abhängigkeit der einzelnen Energieniveaus bei Paraphenyldiaminen von Störparameter h_N .

Bei der Betrachtung von Abb.(38) fällt auf, daß die Energieniveaus mit der Symmetrie B_{2g} und A_u ($x_J = 1$ und $x_J = -1$) von einer Substitution in der 1,4-Position nicht beeinflusst werden. In diesen beiden Orbitalen ist das Quadrat der Koeffizienten c_{J1}^2 und c_{J4}^2 an den Stellen 1 und 4 gleich null.

Das Orbital mit der Symmetrie B_{2g} ($J = 5$) ist im Chinondimethan ein antibindendes Orbital. Dieses wird durch den Einfluss der 1,4-Substitution in seiner Energie am stärksten abgesenkt und wird zum höchsten besetzten Orbital (HOMO) im PPD.

Die mehr oder weniger starken Energieabsenkungen einzelner Orbitale lassen sich mit der Störungsrechnung 1.Ordnung gut verstehen. Qualitativ lassen sich die Absenkungen durch die positiven induktiven Effekte (+i) und durch die mesomeren (+m) Effekte der Aminogruppen erklären.

Eine kurze Betrachtung der Störungsrechnung 1.Ordnung veranschaulicht diesen Sachverhalt sehr deutlich. Ausgangspunkt ist das ungestörte π -System des Chinondimethans, das durch den Operator $\mathcal{H}_H$ repräsentiert wird und dessen nicht entartete Eigenwerte und Eigenfunktionen nach Gl.(83) und (84) gegeben sind durch

$$\xi_J = \alpha + x_J \beta \quad (83)$$

$$\psi_J = \sum_{\mu=1}^n c_{J\mu} \phi_{\mu} \quad (84)$$

In dieses System sollten nun durch Änderungen der einzelnen Coulombintegrale α_{χ} an den Stellen μ die betreffenden Störungen

eingeführt werden. Der Operator des gestörten Systems $\hat{\mathcal{H}}'$ unterscheidet sich für kleine Störungen $\delta\alpha$ vom Operator des ungestörten Systems $\hat{\mathcal{H}}_H$ durch

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}}_H + \hat{\mathcal{H}}_1 \quad (85)$$

Für den Störoperator $\hat{\mathcal{H}}_1$ gelten folgende Beziehungen

$$\langle \phi_\mu | \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_\mu \rangle = \delta\alpha_\mu \quad (86)$$

Im Rahmen der Störungsrechnung 1. Ordnung wird nun angenommen, daß die Eigenfunktion des ungestörten Systems ψ_j trotz der Störungen in ihrer ursprünglichen Form auch für das gestörte System verwendet werden können. Die Eigenwerte ϵ_j des gestörten Systems werden demzufolge durch den Ausdruck

$$\epsilon_j' = \langle \psi_j | \hat{\mathcal{H}}' | \psi_j \rangle \quad (87)$$

angenähert und nehmen nach Einsetzen des Operators $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}}_H + \hat{\mathcal{H}}_1$ die folgende Form an:

$$\begin{aligned} \epsilon_j' &= \langle \psi_j | \hat{\mathcal{H}}_H + \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_j \rangle = \\ &= \langle \psi_j | \hat{\mathcal{H}}_H | \psi_j \rangle + \langle \psi_j | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_j \rangle = \\ &= \epsilon_j + \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu=1}^n c_{j\mu} c_{j\nu} \langle \phi_\mu | \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_\nu \rangle \end{aligned} \quad (88)$$

Durch die Definition des Störoperators $\hat{\mathcal{H}}_1$ in Gl.(85) verschwinden in der Summation Gl.(88) alle Glieder ausser $c_{j\mu}^2$.
Somit erhält man:

$$\epsilon_j' = \epsilon_j + c_{j\mu}^2 \langle \phi_\mu | \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_\mu \rangle = \epsilon_j + c_{j\mu}^2 \delta\alpha_\mu \quad (89)$$

und letztlich daraus für die Variation der Energieniveaus:

$$\delta\epsilon_j = \epsilon_j' - \epsilon_j = c_{j\mu}^2 \delta\alpha_\mu \quad (90)$$

Man erkennt jetzt deutlich, wieso die Molekülorbitale der Symmetrie B_{3g} ($J=6$) und B_{1u} ($J=3$) keine Änderung ihrer Energieniveaus durch die Störung $\delta\alpha_\mu$ erfahren. Die Koeffizienten c_{51} und c_{54} an den Positionen $\mu=1$ und $\mu=4$ sind im Benzolgrundgerüst gleich null und somit ist nach Gl.(90) $\delta\epsilon_j$ ebenfalls gleich null.

Um die Abhängigkeit des Eigenwertkoeffizienten x_5 (HOMO) des höchsten besetzten Orbital vom Störparameter h_N darzustellen, wurden mehrere Berechnungen in Abhängigkeit von h_N durchgeführt. Eine graphische Darstellung dieser Abhängigkeit ist in Abb.(39) gegeben.

Die Energieeigenwertkoeffizienten x_j für verschiedenen PPD-Derivate sind in Tab.(16) zusammengestellt.

In Abb.(40) ist das MO-Energieniveauschema von PPD(I)-Radikal dargestellt. Das freie Elektron sitzt im höchsten besetzten Orbital ($J=5$).

Die Energien der einzelnen Orbitale ϵ_j , ausgedrückt durch die Eigenwertkoeffizienten x_j lassen sich mit mehreren experimentellen Daten korrelieren.

So sollte die Energie des höchsten bestzten Orbitals ($J=5$) direkt proportional zur vertikalen Ionisierungsenergie IP_v sein.

Ein ebenso einfacher Zusammenhang ist zwischen x_J und dem polarographischen Halbwellenpotential $E_{1/2}$ zu erwarten.



Abb. 39 Die Abhängigkeit des Energieeigenwertkoeffizienten des höchsten besetzten Orbitals x_5 von Störparameter h_N .

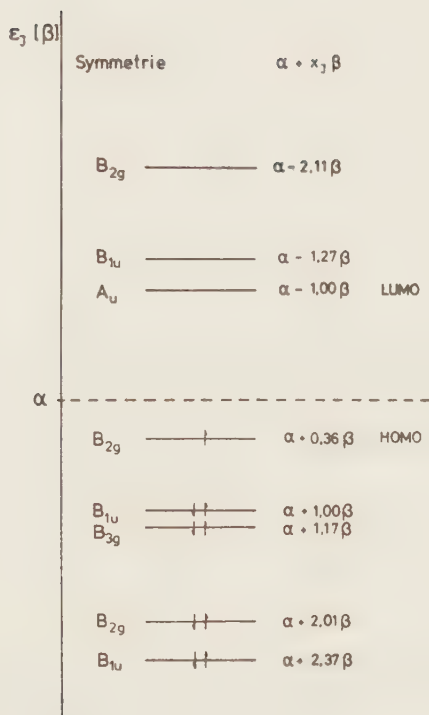


Abb.40 Das MO-Energieniveauschema von PPD (I)-Radikal.

Tab. 16 Die Energieeigenwertkoeffizienten $x_j[\beta]$ der einzelnen MO-Energie-niveaus.

Substanz	x_1		x_2		x_3		x_4		HOMO x_5		LUMO x_6		x_7		x_8	
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_{11}	x_{12}	x_{13}	x_{14}	x_{15}	x_{16}
PPD (I)	2.367			2.006		1.167		1.000		0.360		-1.000		-1.274		-2.106
TMPPD (II)	2.301			1.856		1.000		0.993		0.250		-1.000		-1.304		-2.115
TFPPD (III)	2.279			1.800		1.000		0.919		0.199		-1.000		-1.318		-2.120
DMPPD (IV)	2.338			1.930		1.081		1.000		0.301		-1.000		-1.290		-2.111
DEPPD (V)	2.331			1.903		1.045		1.000		0.271		-1.000		-1.296		-2.113
2,3,5,6-TMPPD (VI)	2.268			1.986		1.047		0.700		0.268		-1.300		-1.355		-2.294
TC1PPD(VII)	3.280	3.206	3.139	3.115	2.151	1.965	0.995	0.6271	0.259	-1.150	-1.305	-2.035	-3.133	-3.161	-3.265	-3.369
9,10-DAA(X)	2.593	2.058	2.000	1.694	1.116	1.062	1.000	1.000	0.066	-0.596	-1.000	-1.000	-1.458	-1.547	-2.000	-2.468
Benzidin	2.388	2.244	1.910	1.402	1.000	1.000	0.787	0.381	-0.853	-1.000	-1.000	-1.466	-1.972	-2.301		
N,N',N''-Tetramethylbenzidin	2.358	2.168	1.812	1.299	1.000	1.000	0.672	0.308	-0.872	-1.000	-1.000	-1.482	-1.980	-2.303		

VIII.3. Korrelation mit den Standardpotentialen der Paraphenylendiamine

Eine der einfachsten Gleichgewichtsreaktionen der organischen Chemie ist die Oxidation oder die Reduktion einer neutralen Verbindung zum entsprechenden Radikalkation oder Radikalanion:



Bereits Hoijtink ¹²⁵⁾ zeigte systematisch, daß für eine Einelektronenoxidation ein linearer Zusammenhang zwischen Energie des höchsten besetzten Orbitals und dem Halbwellenpotential $E_{1/2}$ besteht. Zwischen reversiblen Halbstufenpotential und Normalpotential gilt folgende Beziehung

$$E_{1/2} = E^{\circ} - RT/nF \ln \frac{\mathcal{D}_R}{\mathcal{D}_{R^{\oplus}}} \quad (93)$$

In den meisten Fällen ist der zweite Term von Gleichung (93) vernachlässigbar klein. Dementsprechend gilt näherungsweise die Beziehung:

$$E^{\circ} = \Delta G^{\circ}/nF = E_{1/2} \quad (94)$$

Weiterhin gilt folgender Zusammenhang zwischen $E_{1/2}$ und der Freien Standardreaktionsenthalpie ΔG° der Redoxreaktion:

$$E_{1/2} = a \cdot \Delta G_{ox}^0 + c \quad (95)$$

Die Konstante c enthält die Solvatationsenergie, sowie die Energie des freien Elektrons in der Metallelektrode.

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele für Beziehungen dieser Art beschrieben (126,127).

Im Bild der HMO-Theorie bedeutet die Oxidation eines

π - Elektronensystems die Entfernung eines Elektrons aus dem obersten Orbital (HOMO). Die hierbei erfolgenden Änderungen des π - Termschemas sowie des σ - Elektronensystems bleiben unberücksichtigt. Aus der HMO-Theorie ergibt sich demnach eine Aussage über die Differenz ΔE_{π} der Gesamt- π - Elektronenenergie E_{π}^R von oxidiert und E_{π}^R von reduzierter Form des betrachteten Redoxsystems (vgl. Abb. 41).

$$\Delta E_{\pi} = E_{\pi}(S^+) - E_{\pi}(R) = \alpha + x_j \beta - E_{Au} \quad (96)$$

E_{Au} bezeichnet die energetische Lage eines hypothetischen Orbitals des Elektrons in der Goldelektrode. x_j ist der Energieeigenwertkoeffizient des Orbitals j , bei Paraphenylendiaminen ist $j = 5$. ΔE_{π} entspricht dem π - Anteil der Enthalpieänderung ΔH^0 des Redoxgleichgewichts (80). HMO-Daten können mit experimentellen Halbstufenpotentialen korreliert werden, wenn sich für ΔE_{π} eine lineare Freie Energie-Beziehung aufstellen lässt. Dies ist immer dann der Fall, die ΔS^0 -Werte in den untersuchten Redoxsystemen entweder gleich gross sind oder sich monoton mit den ΔH^0 -Werten ändern.

Unter diesen Bedingungen darf

$$\Delta H^0 = \Delta G_{ox}^0 + c \quad (97)$$

gesetzt werden. Man erhält dann E als lineare Funktion der Freien Enthalpie

$$\Delta E_{\pi} = a'' \Delta G_{ox}^0 + c' \quad (98)$$

Unter Berücksichtigung von

$$\Delta G_{ox}^0 = -n F E^0$$

und $E^0 = E_{1/2}$ ergibt sich letztlich folgender linearer Zusammenhang zwischen $E_{1/2}$ und den Energieeigenwertkoeffizienten x_J :

$$E_{1/2} = a + b \cdot x_J \quad (99)$$

wobei in a und b alle konstanten Größen zusammengefasst sind.

In Tabelle (17) sind die experimentellen $E_{1/2}$ -Werte und die entsprechenden Energieeigenwertkoeffizienten x_J eingetragen.

Die Abb.(42) zeigt den erwarteten linearen Zusammenhang aus Gl.(99) zwischen $E_{1/2}$ und x_J ($J = 5$, HOMO) für die Paraphenylendiamine.

Tab. 17 Redoxpotentiale der untersuchten Paraphenylendiamine in CH_3CN . $E_{1/2}$ der 1.Oxidationsstufe in $\text{mV} \pm 15 \text{ mV}$ vs. Fc. *)
Energieeigenwertkoeffizienten x_J der höchsten besetzten Orbitale (HOMO) $[\beta]$.

Substanz	$E_{1/2} \text{ mV}$	$x_J [\beta]$
PPD(I)	- 107	0.360
TMPPD(II)	- 147	0.250
TEPPD(III)	- 331	0.199
DMPPD(IV)	- 147	0.301
DEPPD(V)	- 164	0.271
2,3,5,6-TMPPD (VI)	- 227	0.268
Benzidin	- 137	0.381
N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin	- 117	0.308

*) Fc = Ferrocen/Ferrociniumelektrode in CH_3CN .

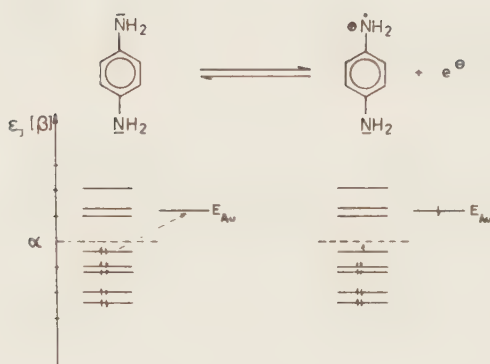


Abb. 41 Die elektrochemische Oxidation von Paraphenylen-diamin im Bilde der MO-Energieniveaus.

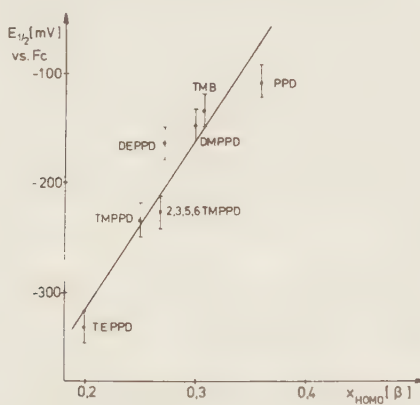


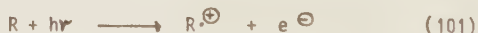
Abb. 42 Die polarographischen Halbwellenpotentiale $E_{1/2}$ in CH_3CN vs. Fc. als Funktion der Energieeigenwertkoeffizienten x_J ($J=5$).

VIII.4. Korrelation der HOMO-Energien mit den entsprechenden Ionisierungspotentialen

Das erste Ionisierungspotential IP eines neutralen Moleküls R wird durch die Energie ϵ_j seines höchsten besetzten Orbitals (HOMO) bestimmt. Dies ist die wesentliche Aussage des Koopman'schen Theorems ¹²⁶).

$$-IP = \epsilon_{\text{HOMO}} \quad (100)$$

Angesichts der erheblichen Streuungen von Messwerten für die Ionisierungspotentiale in der Literatur, vgl. Tab (18) werden in dieser Arbeit entweder photoelektronenspektroskopische oder mit der Methode des Elektronenstosses erhaltene Werte verarbeitet. In der älteren Literatur werden meistens Werte zitiert, die auf charge-transfer Untersuchungen beruhen und daher nur im beschränkten Masse zu verwenden sind. Grundlage der Photoelektronenspektroskopie ¹²⁷) ist die schon seit langem bekannte Photoionisation eines Moleküls R zu einem Radikalkation



Durch geeignete Lichtquanten werden die Elektronen abgelöst und der Energiebetrag der Photonen der die Ionisierungsenergie übersteigt, wird in kinetische Energie des ermittelten Elektrons umgesetzt.

Dabei gilt:

$$h\nu = IP + E_{kin} \quad (102)$$

Durch eine Messung von E_{kin} lässt sich bei bekannter monochromatischer Einstrahlung ν das Ionisierungspotential recht genau bestimmen. Ein Photoelektronenspektrum erlaubt demnach eine eindeutige Aussage über die energetische Abfolge der besetzten Molekülorbitale. Man geht dabei von der Annahme aus, daß die gemessenen Ionisierungspotentiale den Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und den verschiedenen angeregten Zuständen entspricht. Der Elektronenausritt erfolgt dabei so rasch, daß die Molekülgeometrie unverändert bleibt (Frank-Condon Bedingung). Man spricht deshalb auch von einer vertikalen Ionisierungsenergie IP_{vert} . Wenn auch die Zuordnung der einzelnen Ionisierungsenergien zu bestimmten MO-Energien, besonders bei grösseren Molekülen sehr schwierig werden kann (Änderung der Rotations- und Schwingungszustände) bietet doch das HMO-Modell insgesamt die beste Möglichkeit die Photoelektronenspektren zu interpretieren. Andererseits sind Photoelektronenspektren bestens dazu geeignet um theoretische berechnete MO-Bilder zu überprüfen¹²⁸⁾.

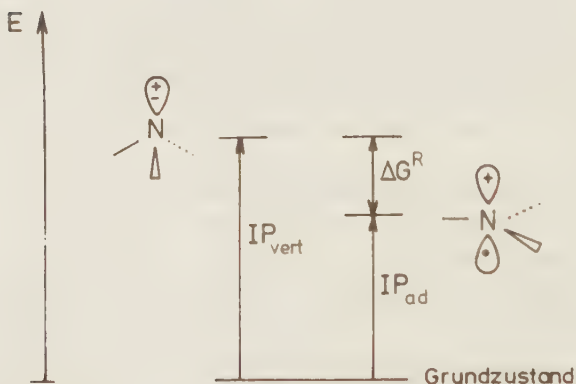
Die Ionisierungsenergie im Koopman'schen Sinn bezieht sich auf die vertikale Gasphasenionisierungsenergie und ist daher mit IP_{vert} zu vergleichen.

Damit sollte ein linearer Zusammenhang zwischen IP_{vert} und x_j (HOMO) gelten:

$$-IP_{vert} = \epsilon_{HOMO} = \alpha + x_j \cdot \beta \quad (103)$$

Nicht ausser Acht lassen sollte man aber die Näherungen, die in dem Koopman'schen Theorem stecken. Unberücksichtigt bleibt die Reorganisierungsenergie der Elektronen im Radikalion und der Differenz der Korrelationsenergien zwischen Neutalmolekül und Molekülion. Koopman's Theorem setzt voraus, daß die Korrelationsenergie des neutralen Moleküls im Grundzustand ungefähr gleich gross ist wie die Summe aus Elektronenreorganisierungsenergie und der Korrelationsenergie Molekülions im Grundzustand. Da diese Bedingung grössenordnungsmässig meist erfüllt ist, ergibt sich dennoch eine brauchbare Korrelation zwischen x_j und IP_{vert} .

In Abb.(43) sind die adiabatischen Ionisierungsenergien ebenfalls mit eingetragen. Diese unterscheiden sich von vertikalen Ionisierungsenergien durch die sogenannte Relaxationsenergie ΔG^R , die durch die Umhybridisierung des Stickstoffs frei wird. (vgl. Schema 1)



Schema 1 Vertikale (IP_{vert}) und adiabatische Ionisierungsenergien für Aminoverbindungen

Diese Relaxationsenergie ist für sterisch ungehinderte Aminofunktionen ($-\text{NH}_2$ und $-\text{NMe}_2$) ungefähr gleich gross. Nur für die sterisch anspruchsvollere Diethylaminogruppierung im TEPPD (III) scheint die Relaxationsenergie etwas abzuweichen, wie aus der Auftragung von IP_{vert} zu entnehmen ist.

Tab. 18 Vertikale und adiabatische Ionisierungsenergien in eV. Die Literaturdaten sind ausschliesslich aus photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen entnommen.

Substanz	$\text{IP}_{\text{vert}}^{253)}$	Literaturwerte eV	$\text{IP}_{\text{ad}}^{253)}$	Literaturwerte eV
PPD(I)	7.50	7.34 ²⁵⁴⁾ 7.58 ²⁵⁶⁾	7.00	6.89 ²⁵⁵⁾
TMPPD(II)	6.80	6.75 ²⁵⁷⁾	6.10	6.20 ²⁵⁷⁾
TEPPD(III)	6.95	- -	6.00	- -
DMPPD(IV)	7.10	6.97 ²⁵⁷⁾	6.55	6.46 ²⁵⁷⁾
DEPPD(V)	6.95	6.81 ²⁵⁸⁾	- -	6.28 ²⁵⁸⁾
2,3,5,6-TMPPD(VI)	7.00	- -	6.45	6.43 ²⁵⁵⁾
TMB	- -	6.55 ²⁵⁹⁾	6.48	6.48 ²⁶⁰⁾

In Abbildung (43) ist die Abhängigkeit der Ionisierungspotentiale IP_{vert} und IP_{ad} von den Energieeigenwertkoeffizienten x_J dargestellt. (vgl.Tab.(18)).

Es lässt sich brauchbare Korrelation feststellen, was wiederum die Ergebnisse der Störparameter h_N aus Tab.(8) bestätigt.

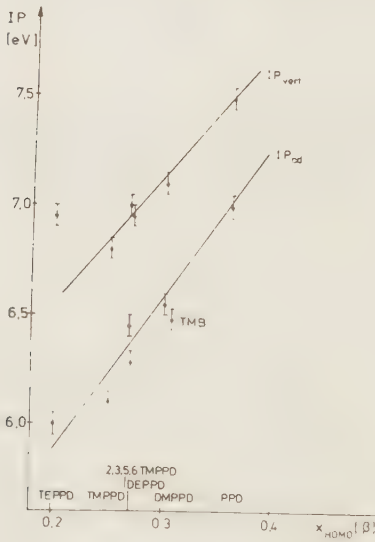


Abb. 43 Die Ionisierungspotentiale IP_{vert} und IP_{ad} als Funktion der Energieeigenwertkoeffizienten x_J ($J=5$, HOMO).

Von Pluschke sind noch weitere Korrelationen mit den Energieeigenwertkoeffizienten diskutiert worden, z.B. Anregungsenergien aus UV-Spektren und die Redoxpotentiale in verschiedenen Lösungsmitteln¹²⁹).

VIII.5 Korrelation von Valenzschwingungsfrequenzen und Kraftkonstanten aus IR-Spektren von Paraphenylen-diaminen mit den entsprechenden Grössen aus den quantenchemischen Berechnungen

Im folgenden Abschnitt wird eine Analyse der IR-Valenzschwingungsfrequenzen und Kraftkonstanten mit der quantenchemisch errechneten Bindungsordnung $P_{\mu f}$ vorgelegt. Die Bindungsordnung ist nach Coulson folgendermassen definiert:

$$P_{\mu f} = \sum_{j=1}^n b_j c_{j\mu} c_{jf}$$

Sie ist damit ein Mass für den Doppelbindungscharakter einer Bindung. Es ist zu erwarten, daß man die Stärke einer chemischen π -Bindung mit den Koeffizienten $c_{j\mu}$ der beteiligten Atomorbitale in Beziehung setzen kann. Qualitativ kann man sich von der relativen Stärke einer Doppelbindung eine Vorstellung machen, wenn sich die Quadrate der Koeffizienten bildlich als "Grösse" der Orbitale vorstellt oder noch besser als Kreisflächen mit Radius $c_{j\mu}$ um das Atom μ .

Allgemein ist die Bindungsordnung ein Mass für die Stärke einer π -Bindung zwischen den Atomen μ und φ .

Ist $P_{\mu\varphi}$ negativ, so liegt zwischen den Atomen μ und φ eine Symtrieebene und die entsprechenden Orbitalhälften haben entgegengesetzte Vorzeichen.

Abbildung (44) veranschaulicht diesen Sachverhalt.

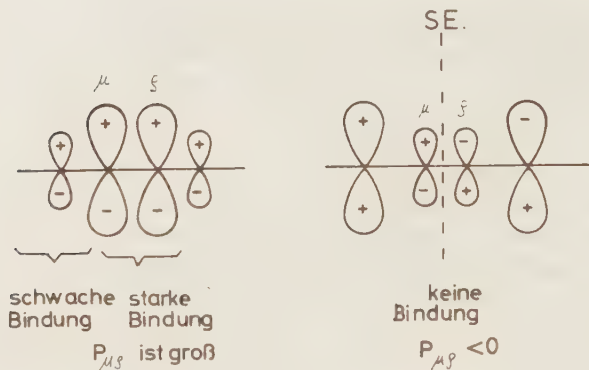


Abb. 44 Zur Verdeutlichung der Bindungsordnung

Von π -Bindungen kann man erwarten, daß die Valenzschwingungsfrequenzen mit steigender Bindungsordnung $P_{\mu\varphi}$ zunehmen. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß die betrachtete Schwingung nur in einem vernachlässigbaren Mass mit anderen Schwingungen koppelt; d.h. daß die betreffende Normalschwingung stark in der zugehörigen Bindung lokalisiert ist. Dies ist bevorzugt für endständige oder exocyclische Doppelbindungen zu erwarten. Aus diesem Grunde wird in der folgenden Analyse nur die C-N Valenzschwingung zwischen dem aromatischen Ring und der Aminogruppe betrachtet.

Im folgenden wird ein verfeinertes Modell entwickelt, das - ähnlich wie bei der Morse-Kurve - die Anharmonizität des Potentials V_{μ_f} berücksichtigt. Es wird also nicht ein rein harmonisches Potential $V = k/2(R-R_0)^2$ behandelt, vielmehr wird eine Abhängigkeit der Kraftkonstanten k vom Gleichgewichtsabstand R_{μ_f} berücksichtigt. Dies kann formal durch die Annahme simuliert werden, daß die Kraftkonstante k für Abstände R kleiner als R_0 mit sinkender Bindungslänge wächst und für Abstände grösser als R_0 mit steigender Bindungslänge abnimmt. In der Potentialfunktion $V = (k/2)(R-R_0)^2$ ist dann die Kraftkonstante k zu ersetzen durch

$$k = k_0 + k_1(R_0 - R) \quad (103)$$

Für ein reinquadratisches Potential mit der Kraftkonstanten k gilt für die Frequenz ν der Schwingung

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{red}}}} \quad (104)$$

dabei ist die reduzierte Masse m_{red} gegeben durch

$$m_{\text{red}} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (105)$$

Mit der modifizierten Kraftkonstanten k aus Gl.(103) erhält man folgenden Potentialverlauf

$$V = \frac{k_0 + k_1 (R_0 - R)}{2} (R - R_0)^2 =$$

$$= \frac{k_0}{2} (R - R_0)^2 - \frac{k_1}{2} (R - R_0)^3 \quad (106)$$

Man erkennt, daß für $k_1=0$ das Potential V identisch wird mit dem harmonischen Potential.

Überlagert man dem Potential V aus Gl.(106) ein in R lineares Potential, z.B. die Gesamt π -Elektronenenergie E_π

$$E_\pi = a + b (R - R_0) \quad (107)$$

(a und b sind Konstanten)

so folgt für die Gesamtenergie E_{ges} :

$$E_{\text{ges}} = V(R) + E_\pi = \frac{k_0}{2} (R - R_0)^2 - \frac{k_1}{2} (R - R_0)^3 + a + b (R - R_0) \quad (108)$$

Diese Gesamtenergie besitzt ein Minimum, wenn:

$$\frac{d E_{\text{ges}}}{d R} = 0 = k_0 (R - R_0) - \frac{3k_1}{2} (R - R_0)^2 + b \quad (109)$$

Die Nullstellen dieser Gleichung ergeben sich zu:

$$(R - R_0) = \frac{k_0}{3k_1} - \frac{k_0}{3k_1} \sqrt{1 + \frac{6k_1 b}{k_0^2}} \quad (110)$$

damit resultiert für den Gleichgewichtsabstand $R_{\mu f}$

$$R_{\mu f} = R_0 + \frac{k_0}{3k_1} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{6k_1 b}{k_0^2}} \right) \quad (111)$$

Die Frequenz einer Schwingung um die Gleichgewichtslage wird durch die 2. Ableitung, d.h. durch den quadratischen Anteil der Krümmung der Gesamtenergie an der Stelle $R = R_{\mu f}$ bestimmt.

$$\frac{d^2 E_{\text{ges}}}{dR^2} = k_0 - 3k_1 \cdot (R - R_0) \quad (112)$$

Durch Einsetzen von Gl.(110) erhält man daraus in der Nähe des Minimums

$$\frac{d^2 E_{\text{ges}}}{dR^2} = k_0 \sqrt{1 + \frac{6k_1 b}{k_0^2}} = k' \quad (113)$$

k' ist somit die Kraftkonstante eines quadratischen Potentials, welches die Kurve der Gesamtenergie für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage annähert.

Ein Zusammenhang zwischen der Schwingungsfrequenz und der berechneten Bindungsordnung $P_{\mu f}$ lässt sich, wie folgt, darstellen.

Für die Gleichgewichtsabstände muss gelten:

$$dE_{\text{ges}} = 0 \quad (114)$$

Betrachtet man nun in 1. Näherung die interatomaren Abstände als unabhängig voneinander, so kann Gl. (114) nur gelten, wenn alle partiellen Ableitungen einzeln verschwinden.

$$\frac{\partial E_{\text{ges}}}{\partial R_{\mu f}} = 0 \quad \text{für alle } R_{\mu f} \quad (115)$$

Einsetzen von Gl. (108) ergibt:

$$\frac{\partial V(R)}{\partial R_{\mu f}} + \frac{\partial E_{\pi}}{\partial R_{\mu f}} = 0 \quad \text{für alle } R_{\mu f} \quad (116)$$

Die Verknüpfung von experimentellen Schwingungsfrequenzen und quantenchemisch errechneten Molekülparametern steckt jetzt in der partiellen Ableitung der π -Elektronenenergie nach den interatomaren Abständen $R_{\mu f}$.

Nimmt man an, daß das Resonanzintegral $\beta_{\mu\varphi}$ (Gl.(53)) der Bildung zwischen den Atomen μ und φ nur vom Abstand abhängt und daß diese funktionelle Abhängigkeit des Resonanzintegrals $\beta_{\mu\varphi}$ von $R_{\mu\varphi}$ für alle Bindungen μ - φ gleich ist, so gilt:

$$\frac{\partial E_{\pi}}{\partial R_{\mu\varphi}} = \frac{\partial E_{\pi}}{\partial \beta_{\mu\varphi}} \cdot \frac{d\beta_{\mu\varphi}}{dR_{\mu\varphi}} = \frac{\partial E_{\pi}}{\partial \beta_{\mu\varphi}} \cdot \frac{d\beta}{dR} \quad (117)$$

Die Störungsrechnung 1.Ordnung liefert für die Ableitung $\partial E_{\pi} / \partial \beta_{\mu\varphi}$ die bereits erwähnte Bindungsordnung $P_{\mu\varphi}$ zu

$$\frac{\partial E_{\pi}}{\partial \beta_{\mu\varphi}} = 2P_{\mu\varphi} \quad (118)$$

mit der Substitution $d\beta/dR = \beta'$ folgt mit Gl.(106) aus Gl.(116)

$$R_0 - R_{\mu\varphi} = \frac{2\beta'}{\kappa} \cdot P_{\mu\varphi} \quad (119)$$

und dies schliesslich in Gl.(104) eingesetzt ergibt den gesuchten Zusammenhang

$$\gamma = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa'}{m_{red}}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa_0}{m_{red}}} \sqrt{1 + \frac{12\kappa_1\beta'P_{\mu\varphi}}{\kappa_0^2}} \quad (120)$$

Nach dieser Gleichung, die für $k_1=0$ und $k'=k_0$ in den harmonischen Fall übergeht, steigt die Valenzschwingungsfrequenz ν mit der Bindungsordnung $p_{\mu p}$ an.

Entwickelt man die Wurzel unter der Wurzel in einer Reihe und bricht nach den ersten Glied ab, so erhält man folgende Gleichung:

$$\nu^2 \approx \frac{1}{4\pi} \left(\frac{k_0}{m_{\text{red}}} + \frac{6k_1 \beta^1 p_{\mu p}}{k_0^2 \cdot m_{\text{red}}} \right) \quad (121)$$

Fasst man letztlich noch alle Konstanten zusammen, so vereinfacht sich der Ausdruck schliesslich zu

$$\nu^2 = \nu_0^2 + c \cdot p_{\mu p} \quad \text{mit} \quad (122)$$

$$c = \frac{3}{(2\pi)^2} \cdot \frac{k_1 \beta^1}{k_0^2 \cdot m_{\text{red}}} = \text{const.}$$

Aus Gl.(122) wird jetzt deutlich, daß das Quadrat der Valenzschwingungsfrequenz ν^2 linear von der Bindungsordnung $p_{\mu p}$ abhängen sollte.

Die Valenzschwingung $\nu_{\text{C-N}}$ tritt bei aromatischen Aminen oberhalb von 1200 cm^{-1} auf. (vgl. Abb. 45)

Die Bande ist infolge der Polarität der C-N Bindung verhältnismässig stark ausgeprägt. Eine zunehmende Alkylierung

am Stickstoffatom verschiebt $\nu_{\text{C-N}}$ zu höheren Wellenzahlen 130).

Tabelle (19) enthält experimentellen Valenzschwingungsfrequenzen der C-N Schwingung und die errechneten Bindungsordnungen $P_{\mu p}$ der C-N Bindung, berechnet mit den Störparametern aus Tabelle (8)

Abbildung (46) zeigt die graphische Darstellung von $\nu_{\text{C-N}}^2$ als Funktion der Bindungsordnung $P_{\mu p}$.

Der in Abb.(46) enthaltene lineare Zusammenhang zwischen $\nu_{\text{C-N}}^2$ und $P_{\mu p}$ zeigt wiederum deutlich , daß die ESR-spektroskopisch ermittelten Störparameter h_N aus Tab.(8) ein gutes Mittel sind, um die einzelnen Aminofunktionen zu beschreiben.

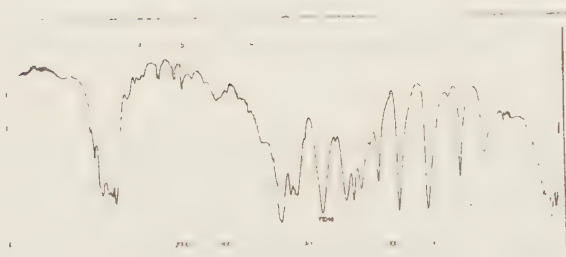


Abb. 45 Das IR-Spektrum der freien Base von TMPPD(II)

Tab. 19 Die C-N-Valenzschwingungen der Paraphenylen-
diamine und die berechneten Bindungsordnungen

$$P_{17} = \sum_{j=1}^n 2 \cdot c_{51} c_{57} .$$

Substanz	P_{17}	$\nu(\text{C-N}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu^2(\text{C-N}) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$
PPD (I)	0.365	1313	1.724
TMPPD(II)	0.397	1304	1.756
TEPPD(III)	0.411	1325	1.785
2,3,5,6- TMPPD(VI)	0.327	1336	1.700

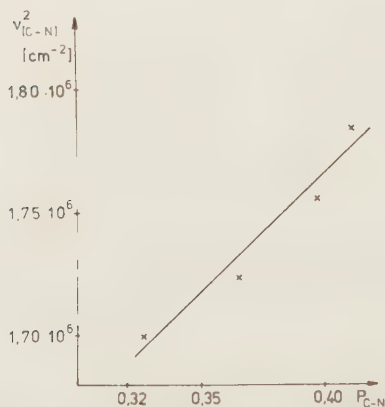


Abb. 46 Die Abhängigkeit von $\nu^2_{\text{C-N}}$ von der Bindungsordnung
zwischen aromatischem Kohlenstoffatom und dem
Stickstoffatom P_{CN} .

VIII.6. Korrelation mit den pK - Werten von Paraphenylen- diaminen

Die in Folge diskutierten pK-Werte der Säure-Basen Paare beziehen sich im Fall der vorliegenden Brönsted-Säuren auf folgendes Gleichgewicht

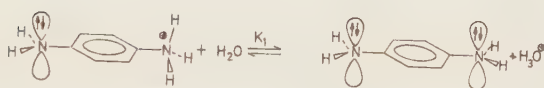


Abb. 47 Erstes Protonierungsgleichgewicht für PPD

Betrachtet man die Veränderungen in den Molekülorbitalen zwischen RH^+ und R , so bietet sich folgendes vereinfachtes Bild an:

Bei der Protonenabspaltung der Säure RH^+ wird zusätzlich ein $2p_z$ -Atomorbital am Stickstoff frei, das dann in das π -Elektronensystem der Base R miteinbezogen wird. Mit anderen Worten, es entfällt bei der Protonierung von R eine Konjugation mit dem exocyclischen Stickstoffatom, sodaß sich das π -Elektronensystem von RH^+ sowohl in der Zahl der Zentren, als auch in der Zahl der π -Elektronen von dem von R unterscheidet.

Somit sind aber auch die Gesamt- π -Energien E_{π} der Moleküle RH^+ und R verschieden.

Unter einfachen MO-Betrachtungen lässt sich die π -Elektronenenergie von RH^+ mit der von Anilin vergleichen. So besitzt das Anilinmolekül 8π -Elektronen und seine Gesamt- π -Elektronenenergie errechnet sich zu $E_{\pi} = 8\alpha + 10.916$, während das Paraphenyldiamin 10π -Elektronen besitzt und dessen Energie E_{π} gegeben ist durch $E_{\pi} = 10\alpha + 13.800\beta$.

Der Unterschied in den Gesamt- π -Elektronenenergien $\Delta E_{\pi} - 2\alpha = E_{\pi}(\text{PPD}) - E_{\pi}(\text{Anilin})$ sollte demnach in einem Zusammenhang mit dem pK_1 -Wert stehen. Unsymmetrisch substituierte PPD-Derivate werden zuerst an der $-NR_2$ Gruppe protoniert und deren Säure RH^+ kann auch mit Anilin verglichen werden. Am Stickstoff symmetrisch substituierte Verbindungen müssen natürlich mit den entsprechenden substituierten Anilinen verglichen werden.

Für das zweite Protonierungsgleichgewicht



wäre dann im MO-Bild das doppelt protonierte PPD-Derivat RH_2^{++} mit einem konjugierten 6π -System zu vergleichen. Die Differenz $\Delta E_{\pi} - 2\alpha = E_{\pi}(RH^+) - E_{\pi}(RH_2^{++})$ wäre dann für alle Derivate gleich groß, sodaß der pK -Wert der 2. Protonierungsstufe für alle Verbindungen annähernd gleich gross sein sollte.

Tab.(20) enthält die experimentellen pK -Werte der Paraphenyldiamine, soweit sie in der Literatur zugänglich sind.

Aus der Tabelle(20) kann man entnehmen, daß die pK_2 -Werte für die 2. Protonierungsgleichgewichte für alle Verbindungen nahezu

konstant sind. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen.

Tab.20 Erste und zweite Protonierungskonstanten für Paraphenylendiamine

Substanz	pK_1	pK_2
PPD(I)	6.20 154)	2.70 161)
	6.40 155,156)	2.89 163)
	6.44 157)	
TMPPD(II)	6.54 158)	2.20 164)
		2.68 165)
TEPPD(III)	8.29 158)	
DMPPD(IV)	6.40 155,156)	2.38 155)
	6.51 159)	2.60 166)
	6.32 160)	2.62 160)
		2.85 167)
DEPPD(V)	8.00 155)	2.38 155)
	8.04 161)	2.67 161)
	8.30 162)	2.95 162)
2,3,5,6-TMPPD(VI)	6.11 158)	

Die Abbildung (48) enthält eine Auftragung der Differenz der Gesamt- π -Energie $\Delta E_{\pi}-2\alpha$ für die verschiedenen PPD-Derivate gegen die jeweiligen pK_1 -Werte. Die Werte für $\Delta E_{\pi}-2\alpha$ sind aus Tab.(21) entnommen, die die π -Gesamtenergien für die PPD-Derivate

und die entsprechenden Aniline erhält.

Alle MO-Berechnungen sind mit den Störparametern aus Tab.(8) ausgeführt worden.

Tab. 21 π -Gesamtenergien von PPD-Derivaten und den entsprechenden Anilinen, sowie die Differenz der π -Gesamtenergien $\Delta E_{\pi}-2\alpha$.

Substanz	"PPD" E_{π}	"Anilin" E_{π}	$\Delta E_{\pi}-2\alpha$
PPD(I)	$10\alpha + 13.780\beta$	$8\alpha + 10.916\beta$	2.864β
TMPPD(II)	$10\alpha + 12.798\beta$	$8\alpha + 10.421\beta$	2.377β
TEPPD(III)	$10\alpha + 12.395\beta$	$8\alpha + 10.221\beta$	2.174β
DMPPD(IV)	$10\alpha + 13.299\beta$	$8\alpha + 10.916\beta$	2.383β
DEPPD(V)	$10\alpha + 12.842\beta$	$8\alpha + 10.916\beta$	1.926β
2,3,5,6- TMPPD(VI)	$10\alpha + 12.538\beta$	$8\alpha + 9.778\beta$	2.760β

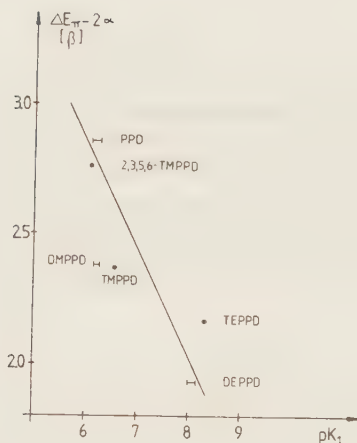


Abb. 48 Die Differenz der π -Gesamtenergien von PPD-Derivaten und den entsprechenden Anilinderivaten als Funktion von pK_1 .

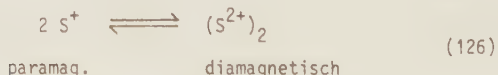
Die Korrelation aus Abb.(48) lässt erkennen, dass die Überlegungen über die Verringerung der π -Elektronendelokalisierung berechtigt sind. Somit lassen sich die pK -Werte von Paraphenyldiaminen mit MO-theoretischen Überlegungen plausibel machen.

IX. Die Dimerisierungsgleichgewichte der Semichinondiimin- radikale von Paraphenylendiaminen

Beim Versuch, durch Variation der Proben-temperatur und der Radikalkonzentration optimale Messbedingungen für die Aufnahme hoch aufgelöste ESR-Spektren der PPD-Derivate zu finden fiel auf, daß sich die ESR-Intensität der Spektren Y' abweichend von Curie'schen Gesetz mit der Temperatur verändert. Nach dem Curie'schen Gesetz sollte der Paramagnetismus der untersuchten Probe der reziproken Temperatur proportional sein.

$$Y' \sim \frac{1}{T} \quad (125)$$

Die ESR-Intensität Y' ist, unter gewissen Voraussetzung, ein Mass für aktuell vorliegende Radikalkonzentration. Wie man aus Abb. 49 entnehmen kann ergibt sich für höhere Temperaturen der typische $1/T$ -Verlauf der Signalintensität, gemäss den Curie'schen Gesetz, während für tiefere Temperaturen eine Abnahme der Radikalkonzentration zu beobachten ist, die sich durch eine Dimerisierung der Radikalkationen erklären lässt.



Diese Dimerisierung ist nur für wenige Derivate des Paraphenylendiamins durch Tieftemperatur-UV-Messungen untersucht worden ¹³¹⁾. Fast alle Untersuchungen beschränken sich auf das TMPPD(II),

das sowohl in Lösung¹³²⁻¹³⁴), als auch im Festzustand¹³⁵) untersucht worden ist.

Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen von Dimerisierungs-gleichgewichten beziehen sich fast ausschliesslich auf einige Radikalanionen, wie das Tetracyanoethylen^{136,137}) und das Tetracyanochinondimethan¹³⁸). Es sind auch Dimerisierungen zu biradikalischen Verbindungen beschrieben worden^{139,140}).

Die einzige in der Literatur beschriebene ESR-Untersuchung an Dimeren des PPD's betrifft das TMPD¹⁴¹). Die Untersuchung bewies eindeutig den diamagnetischen Charakter der Verbindung (S_2^+). Die früher, auf Grund von UV-Messungen, geäusserten Vermutungen über den biradikalen Charakter von (S_2^+) lassen sich nicht bestätigen.

Als ein Mass für die Gesamtintensität eines ESR-Spektrums dient die Fläche A unter der Absorptionskurve dY/dH , die man aus der üblichen Registrierkurve d^2Y/dH^2 durch eine zweifache Integration erhält. Die Fläche A hängt ab von der Zahl der absorbierenden Teilchen N_0 , der Spinquantenzahl, der absoluten Temperatur T und mehreren Apparaturkonstanten^{142,143}).

$$A \sim \frac{S(S+1) \cdot N_0}{T} \quad (127)$$

Die Bestimmung der Fläche A ist nicht unproblematisch, falls daraus die Absolutkonzentration der Radikale bestimmt werden soll. soll.

Bei den hier durchgeführten vergleichenden Relativmessungen allerdings ist der Konzentrationsvergleich aus der Fläche heraus beiweitem nicht so fehlerbehaftet. Die doppelte Integration

ist die Durchführung der Basislinienkorrektur⁶⁰⁾
(vgl. Abschnitt V.2.)

Da im vorliegenden Fall stets Dubletttradikale ($S=1/2$) untersucht wurden und da weiterhin die Zahl der absorbierenden Teilchen proportional der Radikalkonzentration ist, vereinfacht sich Gl.(127) zu

$$A \sim \frac{c_0 \cdot \alpha}{T} \quad (128)$$

- c_0 : stöchiometrische Konzentration an Radikal $S^\oplus$.
- α : Bruchteil an Monomeren ($\alpha \leq 1$)

Für das Gleichgewicht der Reaktion (126) gilt

$$K = \frac{[(S^2)^\oplus]_2}{[S^\oplus]^2} = \frac{1-\alpha}{2c_0\alpha^2} = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right) \quad (129)$$

Die Abbildung (49) zeigt einen typischen Kurvenverlauf der ESP-Signalintensität $\Delta Y'$ aufgetragen gegen die Temperatur der Probe T .

In der Tabelle (50) sind die Ergebnisse der Dimerisierungsenthalpien ΔH_{Dim} eingetragen.
Die Werte sind aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bestimmt worden.

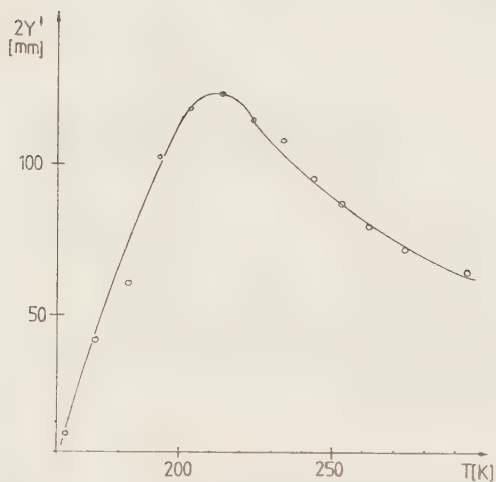


Abb. 49 Die Dimerisierung von 2,3,5,6-TMPPD⁺ ClO₄⁻ (VI) in einem Gemisch aus EtOH/Et₂O (2:1). Aufgetragen ist die ESR-Signalhöhe $2Y'$ als Funktion der absoluten Temperatur T .

Die Lage des Dimerisierungsgleichgewichts sollte durch die verschiedenen Spindichten der einzelnen Derivate erklärt werden können. In einer homologen Reihe sollten die Enthalpien der Dimerisierung von den Spindichten der intermolekular wechselwirkenden Positionen abhängen. Natürlich enthalten die gemessenen Dimerisierungsenthalpien noch spinunabhängige Beiträge, wie Lösungsmittel- und Polarisierungseffekte ¹⁴⁴), sowie die Dispersions- und van der Waal's Kräfte. Für die verschiedenen Derivate der hier behandelten Reihe können diese Energien in erster Näherung als gleich groß betrachtet werden.

Die sterischen Einflüsse auf die Stabilisierungsenergie stecken in dem Resonanzintegral β_{ij} und sind schwierig zu erfassen.

Betrachtet man die Dimerisierung mit der Frontier-Orbitalmethode, d.h. werden nur die Wechselwirkungen der höchsten besetzten Orbitale berücksichtigt, so ergibt sich für die Wechselwirkungsenergie ^{145,146)}

$$\Delta E_{\text{stab}} \sim \left(p_i \cdot p_j \right)^{1/2} \cdot \beta_{ij} \sim \Delta H_{\text{Dim}} \quad (130)$$

Über die Struktur des Dimeren herrschen in der Literatur verschiedene Ansichten. Aus Tieftemperatur-UV-Messungen, d.h. aus den Farbänderungen der Verbindungen bei der Dimerisierung ist eine planare, deckungsgleiche Struktur der Symmetrie D_{2h} abgeleitet worden ¹³¹).

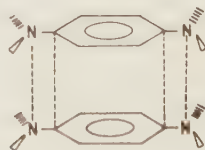


Abb. 50 Dimeres mit der Symmetrie D_{2h}

Demgegenüber ist gezeigt worden, daß viele organische Radikale zwar parallel, aber nicht deckungsgleich dimerisieren ¹⁴⁶⁻¹⁵⁰) (vgl. Abb. 51)

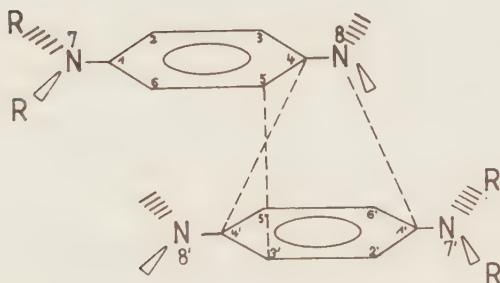


Abb. 51 Nicht deckungsgleiche Dimerisierung

Diese Art von Dimerenbildung ist bei den festen Bromidsalzen der Wursterschen Kationen festgestellt worden ¹⁵¹).

Die optischen Spektren von Lösungen der Radikalsalze weisen grosse Ähnlichkeiten mit den Festkörperspektren auf ¹⁵²).

Aus der Strukturanalyse der Wursterschen Salze ¹⁵³) lässt sich entnehmen, daß sich in Dimeren folgende Atome räumlich am nächsten sind: N_8 und C_1' ; C_5 und C_{13}' sowie C_4 und C_4' .

Falls der Strukturvorschlag aus Abb.(51) zutrifft, dann sollte nach Gl.(130) ein linearer Zusammenhang zwischen den Spindichten der Atome 4 und 4', $\rho_{C_4}^{\pi}$ und $\rho_{C_4'}^{\pi}$ und der Dimerisierungsenthalpie ΔH_{Dim} bestehen.

Aus Abb.(52) lässt sich deutlich der lineare Zusammenhang entnehmen.

Bei den unsymmetrisch substituierten Verbindungen DMPPD (IV) und DEPPD (V) sitzen die Methyl- bzw. Ethylgruppen jeweils an den endständigen Stickstoffatomen Nr. 7; nur dann passen die Spindichten $\rho_{C_4}^{\pi}$ und $\rho_{C_4'}^{\pi}$ in den linearen Zusammenhang nach Abbildung (52).

Tabelle (22) Dimerisierungsenthalpien und die Spindichten an den Positionen 1 und 1'.

Substanz	$\left(\rho_{C_1}^{\pi} \cdot \rho_{C_1'}^{\pi} \right)^{1/2}$	$-\Delta H_{Dim} [kJ/Mol]$
PPD(I)	0.164	52.4
TMPPD(II)	0.118	26.5
DMPPD(IV)	0.160	44.2
2,3,5,6-TMPPD(VI)	0.204	52.2
TEPPD(III)	0.099	49.8
DEPPD(V)	0.156	47.0
TMPPD/PPD	0.139	38.3
TEPPD/PPD	0.127	31.3

Schliesslich wurden auch die gemischten Dimerisierungen $\text{TMPPD}^+/\text{PPD}^+$ und $\text{TEPPD}^+/\text{PPD}^+$ untersucht. Die Unterschiede in den Spindichten sind bei diesen beiden Kombinationen an grössten und somit sind auch die Wurzelausdrücke deutlich voneinander verschieden.

Nur die beiden sterisch anspruchsvollen Verbindungen TEPPD(III) und $2,3,5,6\text{-TMPPD(IV)}$ passen nicht in das Bild der linearen Abhängigkeit von Abb.(52).

Durch die sterischen Hinderungen der einzelnen Substituenten wird sicherlich der innermolekulare Abstand der beiden Moleküle beeinflusst. Die Näherung, daß alle Resonanzintegrale in Gl.(130) ungefähr gleich gross sind, lässt sich dann nicht mehr aufrecht erhalten.

Aus den gefundenen linearen Zusammenhängen der untersuchten Substanzen, lässt sich eindeutig eine Bevorzugung der planar versetzten Struktur des Dimeren folgern.

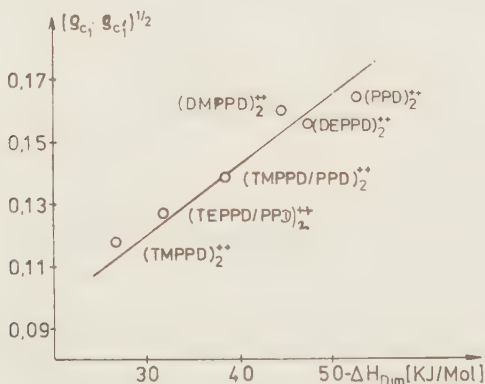
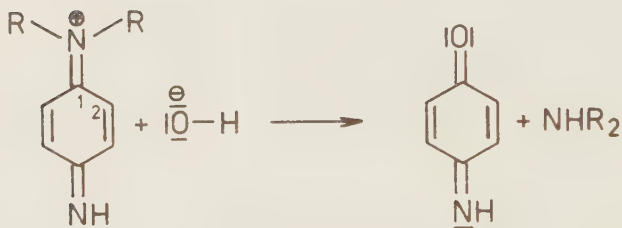


Abb. 52 Korrelation zwischen den Spindichten und der Dimerisierungsenthalpie ΔH_{Dim} .

X. Deutung der Reaktionsgeschwindigkeit der alkalischen
Deaminierung von Chinondiimininen mit Hilfe von
Orbitalbetrachtungen

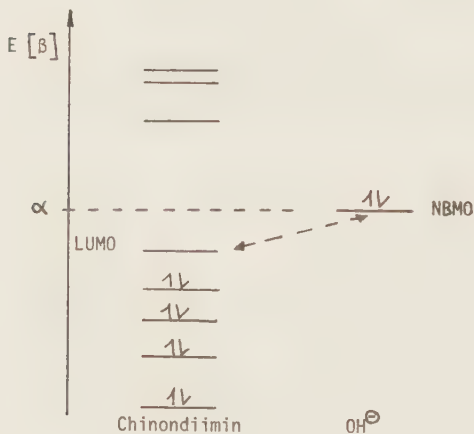
Im folgenden Abschnitt soll versucht werden, die Reaktionsgeschwindigkeit der alkalischen Deaminierung von Chinondiimininen (Schema 2) aus MO-theoretischen Überlegungen heraus zu erklären.



Schema 2 Die alkalische Deaminierung von Chinondiimininen

Reaktionen dieser Art sind ausführlich von Nickel, Jaenicke und Kemnitz untersucht worden und spielen bei der photographischen Farbentwicklung eine nicht unbedeutende Rolle.

Durch ein Orbitalschema lässt sich dieser nucleophile Angriff der OH-Gruppe wie folgt darstellen.



Schema 3 MO-Bild der alkalischen Deaminierung

Ausgehend von den Wellenfunktionen und den Energien (in Form der Eigenwertkoeffizienten x_j) der isolierten Reaktanden T^+ und OH^- werden die Änderungen berechnet, die in einem δ^- -Komplex infolge der gegenseitigen Wechselwirkungen auftreten.

Die alkalische Deaminierung von Chinondiiminien erfüllt gerade alle diese Voraussetzungen. Der Angriff des Hydroxylions erfolgt stets am Kohlenstoffatom $\mu = 1$ und die Übergangszustände der einzelnen Derivate sind untereinander vergleichbar.

Für die einzelnen Energieänderungen 1. und 2. Ordnung $E_S^{(1)}$, $E_S^{(2)}$ lassen sich folgende Ausdrücke angeben (168):

$$\Delta E_S^{(1)} = \Delta E_{elst}^{(1)} + \Delta E_{St}^{(1)} + \Delta E_{Rep}^{(1)} + \Delta E_{Ent}^{(1)} \quad (131 a)$$

$$\Delta E_S^{(2)} = \Delta E_{Pol}^{(2)} + \Delta E_{CT}^{(2)} \quad (131b)$$

$$\Delta E_S = \Delta E_S^{(1)} + \Delta E_S^{(2)} \quad (132)$$

Darin bedeuten die einzelnen Terme:

- $\Delta E_{elst}^{(1)}$: elektrostatische Wechselwirkungsenergie, für die gilt: $E_{elst}^{(1)} = \sum_i \sum_j \Delta q_i \Delta q_j \cdot 1/r_{ij}$
- $\Delta q_i, \Delta q_j$: sind die Netto-Elektronenladungen. Sie zeigen einen Ober- oder Überschuss der Elektronenladung über der Kernladung an.
- r_{ij} : ist der Kernabstand.

Die Energie $\Delta E_{elst}^{(1)}$ lässt sich auch durch ein Elektronenwechselwirkungsintegral γ_{ij} ausdrücken, das für grosse Abstände r_{ij} proportional zu $1/r_{ij}$ ist.

Während Klopman mit dem ersten Ansatz rechnet, verwenden Fukui und Sustmann den Ansatz mit γ_{ij} .

- $\Delta E_{St}^{(1)}$: sterische Wechselwirkung, beschreibt die endliche Ausdehnung der Elektronenwolken und der Atomkerne von Reaktanden (R) und Nucleophil (N).
Es ergibt sich eine Abstossung für kleine Abstände r_{ij} .

$$E_{St}^{(1)} = \sum_i \sum_j z_i z_j (1/r_{ij} - \gamma_{ij}) \quad (133)$$

Das Elektronenwechselwirkungsintegral γ_{ij} ist definiert durch:

$$\gamma_{ij} = \iint \phi_i(1) \phi_i(2) (1/r_{ij}) \phi_j(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (134)$$

Bei der alkalischen Deaminierung innerhalb der Reihe der untersuchten Chinondiimine ist $\Delta E_{St}^{(1)}$ für alle Reaktionen ungefähr gleich gross.

- $\Delta E_{Rep}^{(1)}$: Abstossende Wechselwirkungsenergie. Die Wechselwirkung zwischen den doppelt besetzten MO's führt zu einer Abstossung, die proportional dem Quadrat der Überlappung zwischen den MO's ist. Diese Abstossung trägt nicht zur Knüpfung neuer Bindungen bei, sie spielt also bei der alkalischen Deaminierung keine Rolle.

$$\Delta E_{Rep}^{(1)} \sim S^2; S = \text{Überlappungsintegral}$$

$$S = \int \phi_i \phi_j d\tau.$$

- $\Delta E_{Ent}^{(1)}$: Wechselwirkung bei der Entartung der Orbitalenergien von Reaktand und Nucleophil.

$$E_{Ent}^{(1)} = \sum_i \sum_j c_{Ri} c_{Nj} \beta_{RN} \quad (135)$$

β_{RN} = Resonanzintegral (vgl. Gl. (48)).

Dieser Term spielt bei der alkalischen Deaminierung keine Rolle, da keine Entartung der Orbitalenergien vorliegt. $E_{\text{Ent}}^{(1)}$ kann aber besonders wichtig werden bei der Untersuchung photochemischer Reaktionen.

$-\Delta E_{\text{Pol}}^{(2)}$: Polarisationswechselwirkung. Durch Annäherung von OH^- wird der Reaktand T^+ in einem Begegnungskomplex ($\text{T}^+ \dots \text{OH}^-$) polarisiert. Der Term $E_{\text{Pol}}^{(2)}$ ist betragsmässig sehr klein und wird vernachlässigt.

$-\Delta E_{\text{CT}}^{(2)}$: Orbitalwechselwirkungsenergie. Die Anwendung der Störungstheorie ergibt bei der Wechselwirkung eines doppelt besetzten Orbitals ϕ_m (nichtbindendes Orbital von OH^-) mit einem leeren Orbital ψ_3 (LUMO von Chinondiimin) eine Erniedrigung des besetzten und eine Erhöhung des unbesetzten Niveaus. Für die Stabilisierungsenergie $\Delta E_{\text{CT}}^{(2)}$ kann man schreiben

$$\Delta E_{\text{CT}}^{(2)} = \frac{2 \langle \phi_m | \hat{V} | \psi_3 \rangle^2}{\epsilon_J - \epsilon_N}$$

ϵ_J : Orbitalenergie des LUMO's von Reaktanden R.

ϵ_N : Orbitalenergie des Nucleophils

Berücksichtigt man die LCAO-Näherung (Gl. (45)), so folgt unmittelbar

$$\Delta E_{CT}^{(2)} = \sum_I \sum_J b_J \frac{(\sum_r \sum_s c_{Ir} c_{Js} \beta_{rs})^2}{\epsilon_I - \epsilon_J} + \sum_K \sum_L \frac{(\sum_r \sum_s c_{Kr} c_{Ls} \beta_{rs})^2}{\epsilon_K - \epsilon_L} \quad (136)$$

wobei ϵ_J und

ϵ_L die MO-Energie des LUMO von Chinondiimin und ϵ_I, ϵ_K die Orbitalenergie des Nucleophils darstellt.

Dieses Orbitalmischen führt zu einem Ladungsübergang von N und R und umgekehrt. Die Ladung wird im zwischenmolekularen Bereich angehäuft, sodaß sich eine kovalente Bindung ausbilden kann.

Der Term $\Delta E_{CT}^{(2)}$ spielt eine wichtige Rolle bei der Berechnung der Störungsenergie ΔE_S und wird nach Klopman als orbital-kontrollierter Beitrag zur Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet.

Das Modell, bei dem nur die Wechselwirkungen zwischen dem höchsten besetzten Orbital eines Reaktanden und dem niedrigsten besetzten Orbital des anderen Reaktanden betrachtet werden, ist in der Literatur als Grenzorbitalmodell nach Fukui (168-171) bekannt.

Die wichtigen Wechselwirkungen bei der alkalischen Deaminierung erfolgen zwischen den nichtbindenden Orbital (NBMO) des Nucleophils OH^- und dem höchsten unbesetzten Orbital (LUMO) des Chinondiimins. Diese Überlegungen gelten nur dann, wenn der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die Bildung eines δ -Komplexes ist (173,172).

Das an der Reaktion beteiligte Orbital des Nucleophils $\text{OH}^\ominus$ ist nichtbindend (vgl. Abb. (53)). Demzufolge ist der Energieeigenwert x_j dieses Orbitals gleich null. Das freie Elektronenpaar, das an der Reaktion beteiligt ist, befindet sich in dem nichtbindenden Orbital, sodaß $c_N^2 = 1$ gesetzt werden kann. Dadurch vereinfacht sich die Gleichung (136) erheblich, denn sämtliche Wechselwirkungen treten nur zwischen dem dem Atom μ im PPD und dem Nucleophil N auf.

$$\Delta E_{\text{CT}}^{(2)} = \frac{2(c_N^2 c_{L\mu}^2 \beta_{NL}^2)}{\epsilon_N - \epsilon_{\text{LUMO}}} \quad (137)$$

Dabei ist $c_{L\mu}$ der LCAO-Koeffizient des LUMO's von Chinondiimin und $c_N^2 = 1$, wie bereits erläutert. β_{NL} drückt das Resonanzintegral zwischen den wechselwirkenden Orbitalen aus und $\epsilon_N, \epsilon_{\text{LUMO}}$ sind die entsprechenden Orbitalenergien.

Die Quadrate des Koeffizienten $c_{L\mu}^2$ sind über die McConnell Beziehung wiederum direkt proportional zu experimentellen ESR-Kopplungskonstanten a_i (vgl. Abschnitt VIII:1). Für das Resonanzintegral β_{NL} wird im Fall der alkalischen Deaminierung hier stets ein annähernd konstanter Wert vorausgesetzt. Dies ist gerechtfertigt, da der Angriff von $\text{OH}^\ominus$ stets am Kohlenstoffatom $\mu = 1$ erfolgt. Diese Annahme verliert ihre Gültigkeit, wenn grosse Substituenten sterische Hinderungen hervorrufen.

Damit vereinfacht sich Gleichung (137) nochmals

$$\Delta E_{\text{CT}}^{(2)} \sim \frac{a_i^x}{\epsilon_N - \epsilon_{\text{LUMO}}} \quad (138)$$

Die Stabilisierungsenergie ist somit proportional der ESR-Kopplungskonstanten des Atoms a_i^X und umgekehrt proportional der Differenz der Orbitalenergien. Gleichung (138) sollte somit für die nucleophile Substitution am Kohlenstoffzentrum $\mu = 1$ des Chinondiimins anwendbar sein.

Leider trägt das Zentrum $\mu = 1$ keinen Wasserstoff mehr, sodaß die Spindichte nicht direkt aus der Kopplungskonstante entnommen werden kann.

In Abschnitt (VIII.4) ist jedoch ausführlich dargelegt, wie man die Spindichten ρ_i^π sämtlicher Atome im Molekül erhalten kann. Die errechneten Spindichten ρ_i^π der Atome sind in 1 und 4 Position sind in Tab.(23) angegeben.

Einen weiteren wichtigen Energiebeitrag liefern nach Gl.(131) die Ladungsdichten q_μ an den Stellen μ . Je grösser die positive Ladung am Kohlenstoffatom $\mu = 1$ ist, desto besser sollte der Angriff des negativen Hydroxylions erfolgen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß man zwischen orbital-kontrollierter und ladungskontrollierter Reaktion unterscheiden muss. Bei der Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit ist es nötig, stets beide Effekte zu berücksichtigen. Dass nicht beide Effekte die Reaktionsgeschwindigkeit stets in die gleiche Richtung beeinflussen zeigt z.B. die Substitution am Pyridin. Betrachtet man nur die Ladungsdichte am Pyridin so ist die Position 2, eindeutig gegenüber der Position 4, bei einer nucleophilen Substitution bevorzugt. Die verschiedenen Substitutionspositionen für $\text{OH}^\ominus$ (Pos.4) und $\text{CN}^\ominus$ (Pos.2), können aber nur mit den Beiträgen der orbitalkontrollierten Reaktion erklärt werden (174).

Setzt man in Gleichung (132) die entsprechenden Ausdrücke für das Chinondiimin und für das OH^- ein, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$\Delta E_S \sim \Delta q_N \Delta q_1 + \frac{c_{51}^2}{x_5} \quad (139)$$

- Δq_N : Ladung des Nucleophils OH^- , $\Delta q_N = -1$
- Δq_1 : Ladungsdichte am Kohlenstoffatom $\mu = 1$
- c_{51}^2 : Quadrat des LCAO-Koeffizienten im LUMO des Chinondiimins
- x_5 : Energieeigenwertkoeffizient des LUMO's (J=5) im Chinondiimin

Tabelle (23) enthält die entsprechenden Werte für die verschiedenen Chinondiimine, sowie die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten und die Störenergien.

Bei der alkalischen Deaminierung darf der orbitalkontrollierte Anteil am Reaktionsgeschehen nicht vernachlässigt werden. Würde nämlich die Reaktion überwiegend ladungskontrolliert sein, dann wäre ein linearer Zusammenhang zwischen $\log k$ und der Ladungsdichte q_1 oder der Spindichte c_{51}^2 (bei reiner Grenzorbitalebetrachtung) zu erwarten.

Die Auftragung von $\log k$ gegen q_1 bzw. c_{51}^2 zeigt Abb.(54). Es ist keinerlei Zusammenhang erkennbar. Dagegen ergibt die Auftragung von ΔE_S aus Gl.(139) gegen $\log k$ die erwartende Abhängigkeit. (vgl.Abb. 55)

Tab. 23 Ladungsdichten $q_1(T^+)$ und Spindichten c_{51}^2 , sowie Orbitalenergien der LUMO's (x_5) von Chinondiimin. Geschwindigkeitskonstanten k der Deaminierung und die Störenergien ΔE_S nach Gl.(139)

Chinondiimin	$\log k$	$q_1(T^+)$	c_{51}^2	x_5	ΔE_S
DMPPD	4.146	0.257	0.121	0.30	0.146
DEPPD	3.954	0.228	0.107	0.27	0.168
3-Me-DEPPD	3.041	0.227	0.0918	0.22	0.193
3,5-Di-Me-DEPPD	2.301	0.226	0.104	0.23	0.226

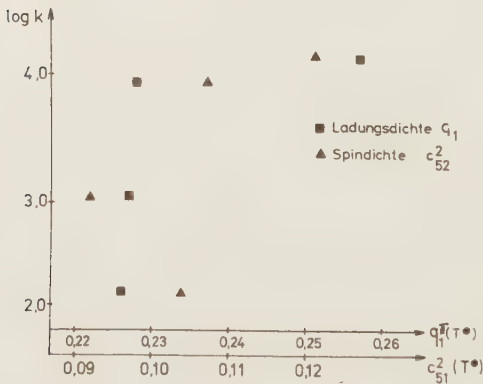


Abb. 54 Auftragung von $\log k$ gegen q_1 bzw. c_{51}^2 . Es ist keine Korrelation vorhanden.

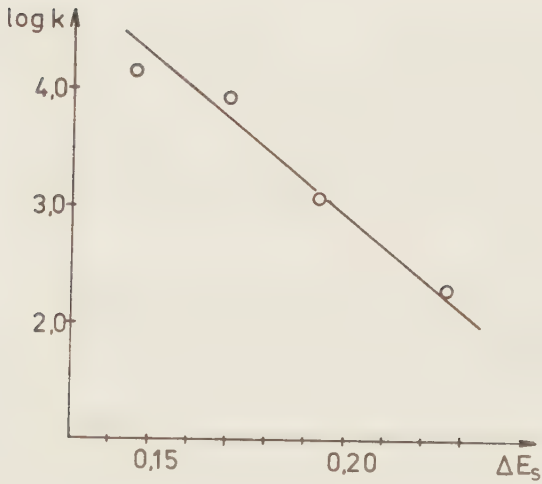


Abb.55 Die Abhängigkeit von $\log k$ der alkalischen Deaminierung von der Störenergie ΔE_S nach Gl.(139).

XI. Die Kinetik des Elektronenaustausches bei Paraphenylendiaminen

XI.1. Einleitung

Die einfachste Art des Elektronenaustausches an organischen Systemen erfolgt zwischen der Neutralsubstanz N und dem dazugehörigen Radikalion $N^{\cdot-}$ oder $N^{\cdot+}$.



Aus der Reaktionsgleichung ist ersichtlich, daß $k_1 = k_{-1} = k_{\text{exp}}$ ist und daß $\Delta G^0 = 0$ wird.

Während anorganische Redoxsysteme z.B. mit Tracermethoden schon länger untersucht werden können, sind organische Elektronenübertragungsreaktionen erst seit den Untersuchungen von Ward und Weissman^{175,176)} durch die ESR-Spektroskopie zugänglich.

Inzwischen ist eine grössere Zahl von Radikalanionen¹⁷⁷⁻¹⁹⁴⁾ mit Hilfe der ESR-Spektroskopie im Bezug auf den Elektronenaustausch untersucht worden. Trotzdem liegen nur verhältnismässig wenige systematische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Lösungsmittel, von der Dielektrizitätskonstante und von der Temperatur vor. Ein systematischer Einfluss von Substituenten innerhalb einer Stoffklasse ist kaum untersucht worden. Die Lösungsmittelabhängigkeit haben nur Suga et al.¹⁹⁵⁾ und Bard¹⁹⁶⁾ für je zwei Lösungsmittel untersucht, ansonsten existieren keine vergleichenden Messungen. Meissel und Fessenden¹⁸⁷⁾ stellten die Radikalanionen einer Reihe von

Chinonen durch Photolyse dar. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus Wasser, Propanol und Aceton. Aus Gründen der Löslichkeit wählten Sorensen und Bruning ^{197,198)} z.B. ein Gemisch aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ (1:3). Über den Elektronenaustausch an Radikalkationen liegen nur sehr wenige Untersuchungen vor. Bard et al. ¹⁹⁶⁾ untersuchten die Phenothiazinradikale. Der Elektronenaustausch am Triphenylmethylsystem wurde von Löwn ¹⁹⁹⁾ untersucht.

Über Elektronenaustauschreaktionen an den Systemen Tri-p-tolylamin, Phenothiazin und Dibenzo-p-dioxim berichten Sorensen und Bruning ¹⁹⁸⁾. Von den stabilen Wursterschen Kationen wurde bisher nur das TMPPD näher untersucht ¹⁸⁰⁻¹⁸²⁾. Diese Arbeiten, die zum Teil in wässriger Lösung mittels der NMR-Spektroskopie ausgeführt wurden, sind mit erheblichen Fehlern behaftet, wie die Autoren selbst eingestehen.

Die in wässrigen Lösungen pH-abhängigen Gleichgewichte ⁸⁾ blieben völlig unberücksichtigt und es unterliefen Auswertefehler, da diese Untersuchungen in der Anfangszeit der kinetischen magnetischen Resonanzspektroskopie ausgeführt wurden.

Für die wenigen Untersuchungen an Radikalkationen gibt es mehrere Gründe:

1. In den untersuchten Systemen muss die Radikalkonzentration zwar nicht explizit bekannt sein, aber sie muß für die verschiedenen Messungen konstant gehalten werden können, während die Neutralkonzentration variiert werden muss.
Durch chemische Oxidation, z.B. mit K, Na, Co(III)Ac , SbCl_5 oder AlCl_3 sind zwar viele Radikalkationen zugänglich, jedoch treten eine Reihe von Komplikationen auf. Oft ist der Reaktionsmechanismus nur teilweise geklärt. Daher ist der Anteil an Neutralsubstanz nur schwer zu kontrollieren.

2. Bei der Reduktion mit metallischen Kalium oder Natrium in einem inerten Lösungsmittel kommt es zusätzlich zu einer Ionenpaarbildung und es ist gezeigt worden ^{183,184)}, daß solche Komplikationen den Elektronenaustausch beeinflussen.

Auch bei der eleganten elektrochemischen Radikalerzeugung spielt die Art und Konzentration des verwendeten Leitsalzes eine grosse Rolle. Selbst bei manchen in Substanz dargestellten Radikalionensalzen übt das Anion infolge von Ionenpaarbildung einen, allerdings geringen, Einfluss auf die Elektronenübertragung aus.

Betrachtet man die in der Literatur vorhandenen Untersuchungen der Elektronenübertragung, so fällt auf, daß nur wenige Untersuchungen miteinander zu vergleichen sind und dass daraus keine systematischen Erkenntnisse zu gewinnen sind und keine Entscheidung über die Gültigkeit bisheriger theoretischer Ansätze zu treffen ist.

Zudem haben Johnson und Holz ²⁰⁰⁾ durch eine umfangreiche theoretische Arbeit gezeigt, daß für die Auswertung kinetischer ESR-Messungen im Bezug auf den Elektronenaustausch gewisse Randbedingungen erfüllt werden müssen, die bei früheren Arbeiten nicht berücksichtigt worden sind. Daher sind deren Ergebnisse mit einer gewissen Skepsis zu betrachten.

In der vorliegenden Arbeit werden die Radikale von verschiedenen PPD-Derivaten herangezogen, um den Elektronenaustausch systematisch zu untersuchen und die Brauchbarkeit bisheriger Theorien zu prüfen. Die Semichinonradikale bieten sich für derartige Untersuchungen an, zunächst wegen ihrer Stabilität, vor allem aber, weil es möglich ist zwei Elektronenübertragungsprozesse einzeln zu untersuchen, nämlich die beiden Gleichgewichte:

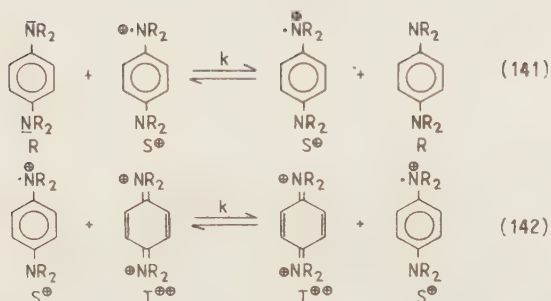


Abb. 56 Die untersuchten Elektronenaustauschreaktionen.

Die Elektronenaustauschreaktion zwischen dem freien Amin (R) und dem Semichinon (S) einerseits und dem Semichinon (S) und dem Chinondiimin (T) andererseits sollen charakteristische Verschiedenheiten zeigen.

Während der Elektronenaustausch nach Gl. (141) zwischen zwei aromatischen Molekülen erfolgt, reagieren beim Austausch zwischen S^+ und T^{++} ein aromatisches und ein chinoides System miteinander. Die aromatisch-chinoide Umorientierung sollte einen merklichen Einfluss auf die Austauschgeschwindigkeit haben. Weiterhin werden die Arbeitsterme der Annäherung der beiden Reaktanden im Fall R/S^+ durch die Wechselwirkung eines Dipols (R) mit einem einfach geladenen Teilchen (S^+) bestimmt, während beim System S^+/T^{++} die Abstossung zweier verschieden stark, gleichartig geladener Teilchen eine Rolle spielt.

Diese Erwartungen wurden bestätigt. Hiermit war es erstmals möglich, die seit Michaelis bekannten Systeme bis in die Elementarschritte zu untersuchen.

XI.2. Kinetik und Linienbreiten von ESR-Spektren

Nach Gl.(14) ist die Breite einer ESR-Linie durch die Spin-Gitterrelaxationszeit T_1 und durch die Spin-Spinrelaxationszeit T_2 bestimmt.

Treten noch zusätzliche andere Verbreiterungsursachen auf, so ergibt sich die experimentell gemessene Linienbreite Γ als Summe der Einzelbreiten Γ_i . Die Summe folgt aus der Addition von Geschwindigkeiten. Da, zumindest formal, jeder Verbreiterungsquelle nach der Unschärferelation eine charakteristische Zeit τ_i zugeordnet werden kann, resultiert für die experimentell gefundene Breite Γ die Beziehung:

$$\Delta \nu = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{T_2} + \sum_i \Gamma_i = \Gamma \quad (143)$$

T_2 ist die Zeit, die der gemessenen Gesamtbreite entspricht und ist über Gl.(13) mit der experimentellen Linienbreite ΔH_{pp} der 1. Ableitung verknüpft. Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie ist es nach Gl. (14) möglich, verschiedene kinetische Prozesse aus der zusätzlichen Linienverbreiterung zu untersuchen. Theoretisch sind Prozesse erfassbar, die in einem Bereich von 10^5 - 10^{12} s^{-1} liegen (109). So wurden die Rotationen von Aldehydgruppen, die Drehschwingungen von Methylgruppen und anderes mehr untersucht (201-205).

Ebenso konnten die Kinetik des Lösungsmittelaustausches²⁰¹⁾,
Protonen-²⁰²⁻²⁰⁶⁾ und Elektronenübertragungsreaktionen
von Radikalen untersucht werden.

Für die bimolekulare Geschwindigkeit v der Reaktion (140)
gilt:

$$v = k_{\text{exp}} [N] [N^{\bullet}] = k_{\text{exp}} [N^{\bullet}] [N] \quad (144)$$

wobei $[N]$ Die Konzentration an Neutralsubstanz und $[N^{\bullet}]$ die
Konzentration an freien Radikal ist.

Aus der Reaktionsgleichung (140) folgt unmittelbar, daß im
Gleichgewicht das Verhältnis der Konzentrationen gleich dem
Verhältnis der Lebensdauern der einzelnen Spezies ist:

$$\frac{[N^{\bullet}]}{[N]} = \frac{\tilde{\tau}_{N^{\bullet}}}{\tilde{\tau}_N} \quad (145)$$

$\tilde{\tau}_{N^{\bullet}}$ ist die mittlere Lebensdauer zwischen dem Austausch für die
Radikalkationen und $\tilde{\tau}_N$ ist die entsprechende Lebensdauer für
die diamagnetischen Neutralsubstanz

Für v gilt auch:

$$v = \frac{[N^{\bullet}]}{\tilde{\tau}_{N^{\bullet}}} = \frac{[N]}{\tilde{\tau}_N} \quad (146)$$

Dann folgt mit Gl. (144) und Gl. (146)

$$\frac{1}{\tau_{N^{\cdot+}}} = k_{\text{exp}} [N] \quad (147)$$

Um aus dieser Gleichung die Geschwindigkeitskonstante k_{exp} bestimmen zu können, muss die Konzentration an Neutralsubstanz und die mittlere Lebensdauer $\tau_{N^{\cdot+}}$ des Radikalzustands bekannt sein. Die Konzentration $[N]$ wird durch eine genaue Einwaage der Neutralsubstanz festgelegt. Die mittlere Lebensdauer ist aber, wie in Gl. (148) dargestellt, mit der experimentellen Linienbreite ΔH_{pp} verknüpft. Eine Abnahme der Lebensdauer $\tau_{N^{\cdot+}}$ führt über ein Energieunschärfe $\Delta E = h \Delta \nu = h / \Delta \tau$ direkt zu einer Linienverbreiterung.

$$\frac{1}{\tau_2} = \Delta \nu = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \gamma \cdot e \cdot \Delta H_{\text{pp}} \quad (148)$$

Will man den reinen Elektronenaustausch untersuchen, so müssen andere Verbreiterungsursachen weitgehend ausgeschlossen werden. Insbesondere müssen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der Spin-Spinaustausch unterdrückt werden. Dies ist durch eine geeignete Wahl der Radikalkonzentrationen $[N^{\cdot+}]$ möglich. $[N^{\cdot+}]$ sollte bei Elektronenaustauschuntersuchungen nie grösser als $1 \cdot 10^{-4}$ M sein.

XI.3. Auswertung kinetischer ESR-Spektren

Theoretische Betrachtungen zur Bestimmung des Elektronenaustausches mittels ESR-Spektren sind von mehreren Autoren (207-211), angestellt worden.

Die intermolekulare Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons ist unabhängig von den beteiligten Kernspinkonfigurationen und erfolgt unter Spinerhaltung. Piette und Anderson (212) fügten in die klassischen Blochschen Gleichungen entsprechende Terme für den Elektronenaustausch zwischen Molekülen verschiedener Kernspinkonfigurationen ein und erhielten einen Ausdruck für die Linienverbreiterung $\Delta \nu$, dessen Anwendung in der Praxis allerdings auf zwei Grenzfälle beschränkt bleibt. Eine andere Theorie der Linienverbreiterung benutzt nicht die klassische Mechanik der Blochschen Gleichungen, sondern die quantenmechanische Betrachtungsweise der Dichte-Matrix Theorie nach Kaplan und Alexander (213,214). Sie lässt sich für beliebige Austauschfälle lösen. Beim intermolekularen Austausch treten allerdings in den Matrizengleichungen Nichtdiagonalelemente auf, sodass die Simulation der kinetischen Spektren nur durch eine Computerberechnung möglich ist (215).

XI.3.1. Langsamer Austausch (slow exchange approximation)

Stören sich zwei benachbarte Resonanzlinien ω_i und ω_j im Fall der Linienverbreiterung nicht, liegt der langsame Austauschfall vor.

Piette und Anderson zeigten, daß für diesen Grenzfall die Linienverbreiterung $\Delta \nu_j$ gegeben ist durch:

$$\Delta \nu_j = \frac{1}{(T_2)_j} + \frac{1}{\tau_{N\ddagger}} \quad (149)$$

wobei $(1/T_2)_j$ durch Gl.(148) definiert ist und $\tau_{N\ddagger}$ die Lebensdauer des Radikals $N\ddagger$ im Austauschfall bedeutet. Die zugehörige Grenzbedingung ist:

$$\Delta \nu_j \ll \left| \omega_i - \omega_j \right| \quad (150)$$

Bei diesen Grenzfall wird jede einzelne ESR-Hyperfeinlinie verbreitert. Wertet man die Linie ω_j aus, so lautet der Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante 2.Ordnung der Reaktionsgleichung (140)

$$k_{\text{exp}} = \frac{1}{\tau_{N\ddagger} [N]} = \frac{a \cdot (\Delta H_{pp} - \Delta H_{pp}^0)}{(1 - p_j) \cdot [N]} \quad (151)$$

mit $a = 2\pi \cdot 2.803 \cdot 10^7 \cdot \sqrt{3} / 2 \text{ mT}^{-1} \text{s}^{-1}$

ΔH_{pp} und ΔH_{pp}^0 sind die experimentellen Linienbreiten des Radikals mit und ohne Elektronenaustausch. ($\Delta H_{pp} - \Delta H_{pp}^0$) ist demnach die Linienverbreiterung, die sich aus dem Elektronenaustausch ergibt.

Der Faktor $\sqrt{3}/2$ berücksichtigt die Tatsache, daß in der ESR-Spektroskopie üblicherweise die 1. Ableitung einer Lorentz-Linie aufgezeichnet wird.

Der Faktor $(1-p_j)$ kommt folgendermassen zustande:

Die Verbreiterung einer einzelnen ESR-Linie spiegelt die Lebensdauer τ des betreffenden Kernspinzustandes wieder, die nicht mit der des Radikalsmoleküls τ_N^+ identisch sein muss. Das Radikalmolekül möge in n verschiedenen gleich wahrscheinlichen Kernspinkonfigurationen vorliegen können. Daraus ergeben sich auch im ESR-Spektrum n Komponenten, die alle getrennt registriert werden mögen. In diesem Falle ist die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Elektronensprung eine bestimmte Komponente in eine andere übergeht, d.h. daß das Elektron eine andere Kernspinkonfiguration vorfindet gegeben durch $(n-1)/n$. Zeigen jedoch, wie im vorliegenden Fall die einzelnen ESR-Komponenten, wegen der Äquivalenz von einzelnen Kernen, die relativen Intensitäten $p_1^i : p_2^i : \dots : p_j^i$ mit $\sum_j p_j^i = n$, so wird die Wahrscheinlichkeit, daß die Komponente j bei einem Elektronenaustausch eine andere Konfiguration vorfindet, also verbreitert wird, durch $(n-p_j^i)/n$ beschrieben.

Werden die einzelnen p_j^i zu $p_j^i/n = p_j$ normiert, dann steht die aus der Verbreiterung der j -ten Komponente gemessene Lebensdauer τ mit der wirklichen Lebensdauer der Spezies im Zusammenhang:

$$\tau_N^+ = \tau \cdot (1-p_j) \quad (152)$$

Beim langsamen Austauschfall nach Gl.(151) ist die Linienverbreiterung oft klein und schwer zu ermitteln. Daher werden meist die Intensitäten miteinander verglichen. Die Fläche unter einer ESR-Linie bleibt während einer Austauschreaktion konstant, da sie ja ein Mass für die Radikalkonzentration darstellt. Falls es sich um Lorentz-Linien handelt, ist die Fläche proportional dem Produkt aus Signalhöhe $Y'_{\max}$ und dem Quadrat der Linienbreite ΔH_{pp}^2 :

$$F = \text{const.} \cdot Y'_{\max} \cdot (\Delta H_{pp})^2 \quad (153)$$

Daraus lässt sich folgender einfache Zusammenhang zwischen der Linienbreite ΔH_{pp} und der Intensität Y' ableiten.

$$\frac{Y'}{Y'_0} = \left(\frac{\Delta H_{pp}^0}{\Delta H_{pp}} \right)^2 \quad (154)$$

Elimination von ΔH_{pp} in Gleichung (151) durch Gl.(154) liefert:

$$\sqrt{\frac{Y'_0}{Y'}} = 1 + \frac{k_{\text{exp}} [N] \cdot (1-p_j)}{a \cdot \Delta H_{pp}^0} \quad (155)$$

Aus einer Auftragung von $(Y'_0/Y'_N)^{1/2}$ gegen $[N]$ lässt sich also die Geschwindigkeitskonstante k_{exp} der Austauschreaktion entnehmen, wenn ΔH_{pp}^0 bekannt ist. Um Gl.(155) anwenden zu können dürfen sich die verbreiternden Linien nicht überlappen. Dies ist nur bei vollaufgelösten und nicht allzu linienreichen Spektren der Fall. Kommt man in den Grenzbereich der beginnenden

Überlappung, so ist eine zusätzliche Spektrensimulation für verschiedene ΔH_{pp} möglich ²¹⁶).

Dazu werden Spektren des Radikals mit verschiedenen Linienbreiten ΔH_{pp} simuliert. Als Parameter zur Auswertung dient dann z.B. das Intensitätsverhältnis Y_1^I / Y_2^I zweier benachbarter Linien (vgl. Abb. 58-59). Dieses Verfahren hat dann seine Grenzen, wenn die Überlappung so stark werden, daß zwei Einzellinien zu einer Linie verschmelzen. Der sich ergebende Zusammenhang zwischen der Simulationslinienbreite ΔH_{pp} und Y_1^I/Y_2^I ist in Abb. (57) dargestellt, sodass sich ΔH_{pp} für die Gl. (155) aus den Messwerten Y_1^I/Y_2^I ermitteln lässt.

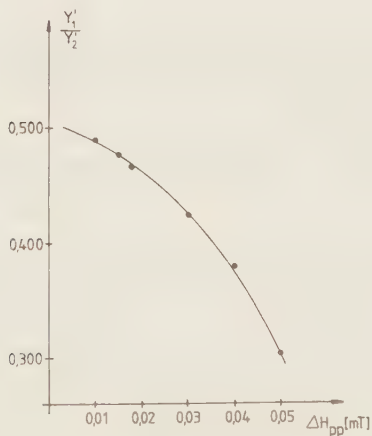


Abb. 57 Die Abhängigkeit des Verhältnisses der Signalhöhen Y_1^I/Y_2^I von der Linienbreite ΔH_{pp} für 2,3,5,6-TMPPD.

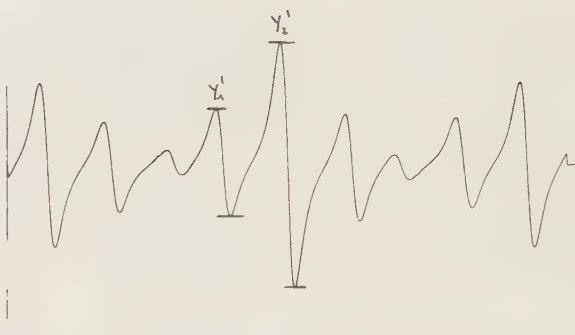


Abb. 58 Beispiel eines simulierten Spektrums mit der vorgegebenen Linienbreite $\Delta H_{pp} = 0.02$ mT. Mittelteil des ESR-Spektrums von 2,3,5,6-TMPPD.



Abb. 59 Derselbe Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum wie in Abb. 58, nur mit einer anderen Linienbreite $\Delta H_{pp} = 0.04$ mT simuliert.

XI.3.2. Schneller Austausch (fast exchange approximation)

Bei diesem Grenzfall erfolgt der Elektronenaustausch so schnell, daß alle ESR-Hyperfeinlinien zu einer einzigen Linie zusammenfallen. Dieser Fall tritt dann auf, wenn die Unsicherheit der Hyperfeinenergieniveaus, ausgedrückt in Frequenzeinheiten ω , grösser wird als die Niveauabstände, sodass das freie Elektron nur noch mit einem gemittelten Wert dieser Energieniveaus wechselwirkt.

Piette und Anderson²¹²⁾ haben für die Linienverbreiterung in diesem Fall folgende Gleichung ermittelt:

$$\Delta \nu = \frac{1}{(T_2)_j} + \nabla^{(2)} \cdot \tilde{\gamma}_{N^+} \quad (156)$$

$\nabla^{(2)}$ ist das 2. Moment des ESR-Spektrums ohne Elektronenaustausch. (Gl. 25)*)

Damit der schnelle Austauschfall erfüllt ist, muss folgende Pandbedingung gelten:

$$\frac{1}{(T_2)_j} + \frac{1}{\tilde{\gamma}_{N^+}} \gg |\omega_j| \quad (157)$$

Diese Pandbedingung ergibt zusammen mit Gl. (156) den folgenden Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k_{exp} des Elektronenübergangs:

*) siehe S.22

$$k_{\text{exp}} = \frac{b \cdot \nabla^{(2)}}{[N] (\Delta H_{\text{pp}} - \Delta H_{\text{pp}}^0)} \quad (158)$$

mit : $b = 2.04 \cdot 10^6 \text{ mT}^{-1}$

ΔH_{pp} und ΔH_{pp}^0 haben die Bedeutung wie in Gl. (154).

Nach Gl. (158) sollte die Auftragung von $(\Delta H_{\text{pp}} - \Delta H_{\text{pp}}^0)$ gegen $1/[N]$ eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich die Geschwindigkeitskonstante k_{exp} entnehmen lässt. Auch für Gl. (158) muss die Einzellinie Lorentzform zeigen.

Um in den Bereich des schnellen Austauschfalls zu kommen, ist es nötig sehr hohe Konzentrationen an Neutralsubstanz N einzusetzen (bis zu 2M und mehr). Durch die beschränkte Löslichkeit verschiedener Substanzen wird daher die Anwendbarkeit von Gl. (158) stark eingeschränkt. Die meisten Autoren (196-198) haben den Elektronenaustausch dennoch mit Gl. (158) bestimmt.

Eine ausführliche Diskussion des Anwendungsbereiches von Gl. (158) findet sich bei Johnson und Holz²⁰⁰). Die Autoren zeigten, daß das Auftreten einer Einzellinie allein noch nicht die Anwendung von Gl. (158) rechtfertigt. Vielmehr definieren sie einen experimentell zugänglichen Parameter Z , dessen Grenzen die Anwendbarkeit von Gl. (158) festlegen.

$$Z = \frac{\sqrt[3]{3}}{2} \cdot \frac{(\Delta H_{\text{pp}} - \Delta H_{\text{pp}}^0)}{(\nabla^{(2)})^{1/2}} \quad (159)$$

Für Werte von $Z \leq 0.2$ liefert die Auftragung von $\Delta H_{pp} - \Delta H_{pp}^0$ gegen $1/[N]$ Geschwindigkeitskonstanten auf Grund der Näherungen in Gl. (158) mit einem Fehler von 5%. Fällt Z in einen Bereich von $0.2 \leq Z \leq 0.4$, muss Gl. (158) durch eine Korrektur erweitert werden:

$$k_{\text{exp}} = \frac{b \nabla^{(2)}}{(\Delta H_{pp} - \Delta H_{pp}^0) [N]} \left[1 + \frac{c \nabla^{(2)} - x}{k_{\text{exp}}^2 [N]^2} \right] \quad (160)$$

mit: $b = 2.04 \cdot 10^6 \text{ mT}^{-1}$, $c = 3.16 \cdot 10^{13} \text{ mT}^{-2}$

und

$$x = 2 - \frac{\nabla^{(4)}}{[\nabla^{(2)}]^2} \quad (161)$$

$\nabla^{(4)}$ - ist das 4. Moment des ESR-Spektrums und ist ebenso zu erhalten wie $\nabla^{(2)}$. (vgl. Abschnitt II.6).*)

Die Gleichung (160) ist 3. Grades in k und nicht mehr rein analytisch lösbar. Die Lösung erfolgt mit einem Rechenprogramm des Regionalen Rechenzentrum der Universität - Erlangen.

*) siehe S.22

XI.3.3. Korrektur der gemessenen Linienbreiten als Folge von Modulationslinienverbreiterungen

Die experimentellen Linienbreiten werden nicht nur durch Austauschphänomene beeinflusst, sondern auch durch gewisse experimentelle Spektrometereinstellungen. Wie bereits in Abschnitt (II.7)*) geschildert ist es notwendig zur Erzielung eines guten Signal/Rausch Verhältnisses, einen Kompromiß zwischen Verstärkung und Modulationsamplitude zu schliessen. Bei schwachen Signalen lässt sich manchmal die Bedingung für die Modulationssmplitude $H_{\text{mod}} < 0.2 \Delta H_{\text{pp}}^{\circ}$ nicht mehr exakt einhalten. Dann kommt es zu einer sogenannten Modulationslinienverbreiterung.

Für die Modulationskorrektur ist folgende Formel abgeleitet worden: ²¹⁷⁾

$$\Delta H_{\text{pp}}^{\text{obs}} = \Delta H_{\text{pp}} \left\{ \left(\frac{\Delta H_{\text{mod}}}{\Delta H_{\text{pp}}^{\circ}} \right)^2 + 5 - 2 \left[4 + \left(\frac{\Delta H_{\text{mod}}}{\Delta H_{\text{pp}}^{\circ}} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2} \quad (162)$$

darin bedeuten:

ΔH_{mod} : experimentell gewählte Modulationsamplitude

$\Delta H_{\text{pp}}^{\text{obs}}$: experimentell beobachtete Linienbreite

*) siehe S.26

In dem Buch von Poole und in anderen ESR-Lehrbüchern (217) sind Tabellen oder graphische Darstellungen der Gleichung (162) angegeben. Eine Modulationskorrektur ist immer dann anzuwenden, wenn sich die Bedingung $\Delta H_{\text{mod}} \leq 0.2 \Delta H_{\text{pp}}^0$ experimentell nicht mehr erfüllen lässt.

XI.3.4. Experimentelles

Die Prozedur der Magnetfeldeichung ist bereits in Abschnitt beschrieben. Die für den Elektronenaustausch interessante ESR-Linie wurde sowohl mit steigender als auch mit fallender Magnetfeldänderung aufgezeichnet. Dadurch liessen sich systematische Magnetfelddriften weitgehend ausschalten. Die Auswertung der Linienbreite ΔH_{pp} geschah sowohl manuell als auch mit der bereits erwähnten Messwerterfassungsanlage mit deren Basic-Auswerteprogramm sich die Linienbreite ΔH_{pp} direkt bestimmen liess.

XI.4. Bestimmung von k_{exp}

XI.4.1. Übersicht

Tabelle (51) gibt eine Übersicht über alle untersuchten Elektronenaustauschreaktionen an den verschiedenen PPD-Derivaten in den verschiedenen Lösungsmitteln, in Klammern ist jeweils darunter gesetzt, ob der schnelle (s) oder der langsame (l) Austauschfall verwendet wurde.

Tab. 2r Die Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} des Elektronenaustausches einiger PPD-Derivate in verschiedenen Lösungsmitteln.

$$k_{\text{exp}} \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 20 \pm 0.5^\circ \text{ C.}$$

Substanz	CH ₃ CN	DMF	CHCl ₃	DME	DMSO	CH ₃ NO ₂
PPD(I)	3.1 $\pm$ 0.2(1)	3.3 $\pm$ 0.2(1)	4.2 $\pm$ 0.3(1)	--a)	3.5 $\pm$ 0.2(1)	3.2 $\pm$ 0.1(1)
TMPPD(II)	11.0 $\pm$ 0.2(s)	12.1 $\pm$ 0.2(s)	15.4 $\pm$ 0.2(s)	13.0 $\pm$ 0.1(s)	10.1 $\pm$ 0.1(s)	11.1 $\pm$ 0.2(s)
DMPPD(IV)	6.5 $\pm$ 0.2(s)	7.0 $\pm$ 0.1(s)	8.6 $\pm$ 0.2(s)	7.7 $\pm$ 0.2(s)	--b)	6.7 $\pm$ 0.1(s)
2,3,5,6-TMPPD(VI)	8.4 $\pm$ 0.1(1)	9.0 $\pm$ 0.3(1)	11.0 $\pm$ 0.2(1)	--a)	9.2 $\pm$ 0.2(1)	8.6 $\pm$ 0.2(1)
9,10-DAA(X)	22.1 $\pm$ 0.3(s)	--c)	--c)	--c)	--c)	--c)
TMPPD ⁺ ₄ TMPPD ⁺ ₄	0.67 $\pm$ 0.1(1)					

(s): Schneller Austauschfall, (1): langsamer Austauschfall

- a) Radikalsalz unlöslich
- b) Zersetzung des Radikals
- c) nicht untersucht

XI.4.2 Schneller Austauschfall

Die Verbindungen TMPPD(II) und DMPPD(IV) konnten infolge ihrer grossen Löslichkeiten in den verwendeten Lösungsmitteln im Bereich des schnellen Austauschfalls untersucht werden.

Durch eine Überprüfung des Z-Wertes (Gl. 159) wurde jeweils festgestellt, ob Gl. (157) oder die erweiterte Gl. (160) zur Auswertung herangezogen werden musste. Abb. (60) zeigt als Beispiel die einzelnen Resonanzlinie des ESR-Spektrums von TMPPD(II) für den Fall des schnellen Austausches. Die Linienform der Kurve ist bereits in Abschnitt (II.4.2) diskutiert.

Für TMPPD(II) ergibt sich nach Gl. (25) das 2. Moment zu 20.61 mT^2 und das 4. Moment zu $1.206 \cdot 10^4 \text{ mT}^4$.

Für $Z \leq 0.2$ ergibt sich als Grenzwert für die Anwendbarkeit von Gl. (158) eine Linienbreite von $(\Delta H_{pp} - \Delta H_{pp}^0) = 0.33 - 0.013 \text{ mT} = 0.319 \text{ mT}$. Für Werte grösser als 0.319 mT muss also die Geschwindigkeitskonstante k_{exp} aus der kubischen Gl. (160) ermittelt werden.

Für $Z \leq 0.4$ ergibt sich als Grenzlinsenverbreiterung für die Auswertung nach Gl. (160) ein Wert von $(\Delta H_{pp} - \Delta H_{pp}^0) = 0.650 \text{ mT}$. In Tabelle 25 sind beispielsweise die Ergebnisse der Linienverbreiterungen am System TMPPD/TMPPD⁺ als Funktion der Konzentration an Neutralsubstanz zusammengestellt. In dieser Tabelle liegen die ΔH_{pp} - Werte so, daß $Z \leq 0.2$ erfüllt ist. Es kann also mit Gl. (158) ausgewertet werden.

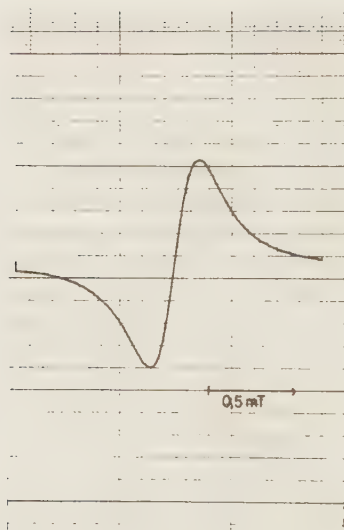


Abb. 60 Beispiel für den Schnellen Austauschfall.
 ESR-Einzellinie als Folge eines schnellen
 Elektronenaustausches. Das gesamte Spektrum
 ist zu einer einzigen Linie zusammengefallen.
 TMPPD/TMPPD⁺ in CH₃CN bei 70±0.5° C. [N] = 1.51 M.

Tabelle 25 Linienverbreiterungen am System TMPPD/TMPPD[⊕]
 infolge des Elektronenaustausches.
 Gemessen in CH₃CN bei 70±0.5° C.

Konzentration		$1/[N] \text{ [M}^{-1}\text{]}$	$(\Delta H_{pp} - \Delta H_{pp}^0) [\text{mT}]$	$\Delta H_{pp}^0 [\text{mT}]$
$[N]$	$[M]$			
0		--	--	0.013
1.60		0.625	0.260	
1.51		0.662	0.268	
1.43		0.699	0.274	
1.30		0.769	0.287	
1.28		0.781	0.289	
1.19		0.840	0.300	
1.12		0.890	0.313	
1.08		0.925	0.317	
1.00		1.00	0.334 (Z > 0.2)	

Abb. 61 zeigt eine Auftragung nach Gl.(158) für die Werte aus Tabelle 25 .

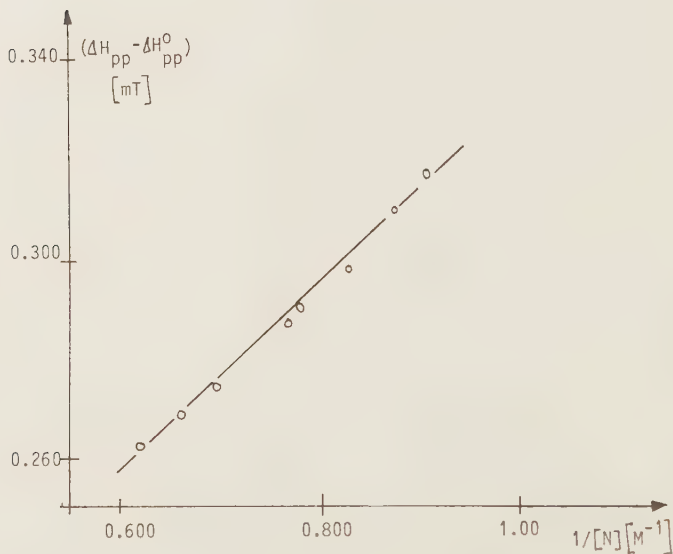


Abb. 61 Schneller Austauschfall für TMPPD/TMPPD⁺ in CH₃CN bei $70 \pm 0.5^\circ$ C. Auftragung nach Gl.(158).

XI.4.3. Langsamer Austauschfall

Da die Löslichkeit von PPD (I) und 2,3,5,6-TMPPD (IV) in den verwendeten Lösungsmitteln zu gering war, um den schnellen Austauschfall zu verwirklichen, mussten diese Substanzen im Bereich des langsamen Austauschs untersucht werden."

Glücklicherweise ist die Gesamtlinienzahl und die Komplexität der ESR-Spektren dieser Verbindungen nicht so gross wie bei den anderen untersuchten Verbindungen, sodaß die Verbreiterungen einzelner Linien ausgemessen werden konnten. Das Radikalsalz $\text{PPD}^+\text{ClO}_4^-$ ist leider nicht ohne Zersetzung in fester Form darstellbar. Daher wurde das Bromid benutzt und Br^- durch eine äquimolare Lösung von AgClO_4 ausgefällt und so die Perchloratverbindung in Lösung erhalten.

In Tabelle 25 sind die Ergebnisse des Elektronenaustausches für PPD/PPD^+ und $2,3,5,6\text{-TMPPD}/2,3,5,6\text{-TMPPD}^+$ aufgeführt. Die Radikalkonzentration betrug jeweils $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Die Ergebnisse stammen sowohl aus der Auswertung von Gl.(151), sowie aus zusätzlichen Spektrensimulationen. Abb. 63 zeigt als Beispiel die Auftragung von $\sqrt{(V'_0/V'_N)^2}$ gegen die Konzentration $[N]$. Aus der Steigung lässt sich nach Gl.151 die Geschwindigkeitskonstante k_{exp} bestimmen.

Tab.25 Ergebnisse des Elektronenaustausches an den Systemen 2,3,5,6-TMPPD/2,3,5,6-TMPPD⁺ und PPD/PPD⁺, gemessen in CH₃CN bei 20±0.5°C. Die Signalhöhen Y'_O und Y'_N sind in willkürlichen Einheiten (mm) angegeben.

N [M]	ΔH_{pp}^O [mT]	N / ΔH_{pp}^O [M/mT]	Y_N' [mm]	$\sqrt{Y_O'/Y_N'}$
<u>2,3,5,6-TMPPD</u>				
0	0.006	0	165	1
$6.07 \cdot 10^{-4}$		0.101	68.5	1.55
$7.84 \cdot 10^{-4}$		0.131	55	1.73
$1.06 \cdot 10^{-3}$		0.177	45	1.91
$1.48 \cdot 10^{-3}$		0.247	29	2.38
$1.91 \cdot 10^{-3}$		0.318	20.5	2.84
$2.87 \cdot 10^{-3}$		0.478	12	3.68
<u>PPD</u>				
0	0.008	0	143	1
$7.84 \cdot 10^{-4}$		0.098	88	1.27
$2.06 \cdot 10^{-3}$		0.257	62	1.52
$2.86 \cdot 10^{-3}$		0.358	46	1.76
$5.09 \cdot 10^{-3}$		0.636	28	2.27
$6.43 \cdot 10^{-3}$		0.804	16	2.66
$7.81 \cdot 10^{-3}$		0.976	15.5	3.03

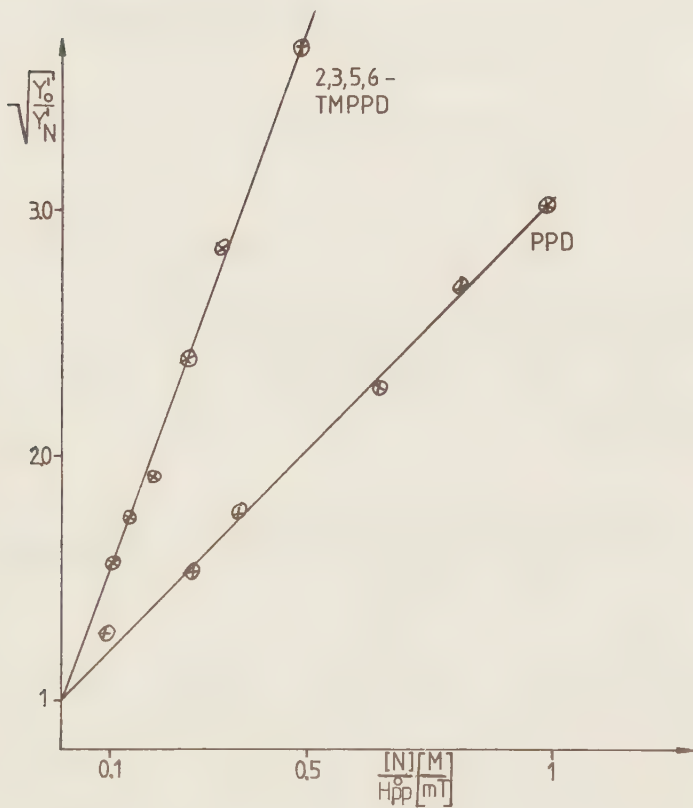


Abb.63 Langsamer Austauschfall. Auftragung aus Tab.25.
 2,3,5,6-TMPPD/2,3,5,6-TMPPD⁺ und PPD/PPD⁺ gemessen
 in CH₃CN bei 20±0.5°C.

XI.5 Wahre Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsprozesse des Elektronenaustausches

XI.5.1. Diffusionskorrektur der ermittelten Geschwindigkeits- konstanten

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} kommen in einigen Fällen in die Nähe der Werte für diffusionskontrollierte Reaktionen (k_{diff}). In diesem Bereich muss der Diffusionseinfluss berücksichtigt werden, um die wahre Geschwindigkeitskonstante des Elektronenaustausches k zu gewinnen. Dies geschieht mit Ansatz, dass im stationären Fall die Diffusion und die Reaktion gleich schnell erfolgen müssen und führt auf die Beziehung:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_{\text{diff}} \cdot k}{k_{\text{diff}} + k} \quad (163)$$

Zur Berechnung von k_{diff} wird meist die Smoluchowski-Gleichung angewandt:

$$k_{\text{diff}} = 4\pi N_L (D_1 + D_2)(a_1 + a_2) \quad (164)$$

hierbei ist:

- D_i : Diffusionskoeffizient des Teilchens i . $D_i = \frac{kT}{6\pi\eta a_i}$
- a_i : Radius des Teilchens i .
- η : Viskosität des Lösungsmittels.

Diese Gleichung wurde von Debye für die Ion-Dipol Wechselwirkung erweitert.²¹⁹⁾

$$k_{\text{diff}} = 4\pi N_L \cdot (D_1 + D_2) \cdot Q \quad (165)$$

mit:

$$Q^{-1} = \int_{a_1+a_2}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{U(a)}{kT}\right)}{a^2} da \quad (166)$$

Für die Wechselwirkungsenergie $U(a)$ zwischen einem Ion und einem permanenten Dipol mit dem Dipolmoment $\vec{\mu}$ gilt:

$$U(a) = \frac{e_0 \vec{\mu}}{4\pi \epsilon_0 \epsilon a^2} \cos \vartheta \quad (167)$$

- ϑ ist der Winkel zwischen Ion und dem Mittelpunkt der Dipolachse

Das Integral (166) lässt sich nur durch numerische Integration lösen. Selbst für verschiedene Winkel von ϑ ergibt die Anwendung von Gl.(166) keine wesentlich von Gl.(165) abweichenden Ergebnisse.

Für die Anwendung von Gl.(166) ist es nötig die Dipolmomente $\vec{\mu}$ zu kennen. Dass auch symmetrisch substituierte PPD-Derivate ein Dipolmoment besitzen, deutet auf ein Abweichen von einer völlig symmetrischen Struktur hin. Leider liegen nur wenige Bestimmungen der Dipolmomente an PPD-Derivaten vor. Sie sind in Tab.(54) zusammengefasst.

Tab. 26 Dipolmomente und Diffusionskoeffizienten verschiedener PPD-Derivate

Substanz	Dipolmoment [Db] ²⁵¹⁾	Diffusionskoeffizienten $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$ bei 25°C	
		CH ₃ CN	DMF
PPD(I)	1.51	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$
TMPPD(II)	1.29	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
DMPPD(IV)	1.43	$1.8 \cdot 10^{-5}$	- -
2,3,5,6-TMPPD(VI)	- -	$1.3 \cdot 10^{-5}$	- -

Aus elektrochemischen Messungen hat Pluschke²¹⁸⁾ die Diffusionskoeffizienten der verschiedenen PPD-Derivate in mehreren Lösungsmitteln ermittelt. Diese Ergebnisse sind in Tab. (54) aufgenommen.

Für die Viskosität besteht eine exponentielle Temperaturabhängigkeit.

$$\eta(T) = C \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (168)$$

Die zum Platzwechsel nötige Energie E ist eine Eigenschaft des Lösungsmittels.

Aus den in Tabellenwerken angegebenen Messwerten für einzelne Temperaturen wurde durch lineare Regression jeweils eine Funktion gemäss Gl. (168) ermittelt. Sie ist in Tab. 27 aufgeführt.

Tab. 27 Temperaturabhängigkeit der Viskositäten.
T in [K] und η in [cP]

Lösungsmittel	Temperaturabhängigkeit der Viskosität
CH ₃ CN	$\ln \eta (T) = \frac{812.4}{T} - 3.795$
DMF	$\ln \eta (T) = \frac{1081.9}{T} - 3.850$
CH Cl ₃	$\ln \eta (T) = \frac{871.8}{T} - 3.367$
CH ₃ NO ₂	$\ln \eta (T) = \frac{1040.6}{T} - 3.97$
DMSO	$\ln \eta (T) = \frac{1550.2}{T} - 4.47$

XI.5.2. Berechnung der wahren Geschwindigkeitskonstanten

In Tabelle (56) und in Abb. (64) sind die Messwerte k_{exp} , die berechneten k_{diff} und die daraus nach Gl. (163) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k für das System TMPPD/TMPPD⁺ in CH₃CN zusammengestellt.

Tab. 20 korrigierte Geschwindigkeitskonstanten k_{act}
für TMPPD/TMPPD[⊕] in CH₃CN

T [K]	$k_{\text{exp}} \cdot 10^8 [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$k_{\text{diff}} \cdot 10^8 [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$k \cdot 10^8 [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	log k
263	6.6	118	7.0	8.845
273	8.2	137	8.7	8.941
283	9.5	158	10.1	9.004
293	11.0	180	11.7	9.069
303	12.8	205	13.6	9.135
313	14.8	230	15.8	9.199
323	18.3	258	19.7	9.294
333	19.4	286	20.8	9.318
343	20.9	317	22.4	9.350

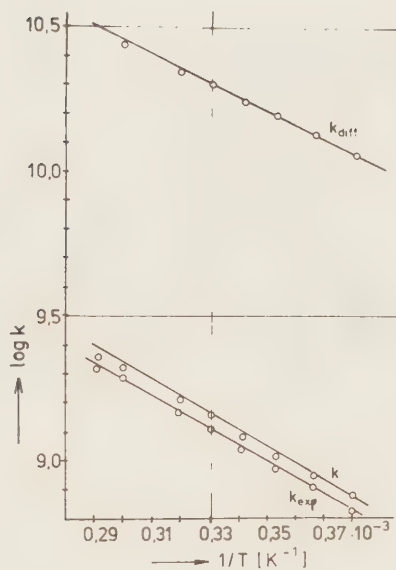


Abb. 64 Die korrigierten Geschwindigkeitskonstanten k , ermittelt aus den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} und den diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten k_{diff} nach Gl.(163).

Die korrigierten Geschwindigkeitskonstanten k für die verschiedenen Derivate bei 20°C sind in Tab. 29 zusammengefasst.

Tab. 29 Korrigierte Geschwindigkeitskonstanten k bei 20±0.5°C.

Substanz	$k \cdot 10^8 [M^{-1}s^{-1}]$					
	CH ₃ CN	DMF	CHCl ₃	DME	DMSO	CH ₃ NO ₂
PPD	3.2	3.4	4.4		3.8	3.3
TMPPD	11.7	14.4	17.8		13.9	12.5
DMPPD	6.7	7.7	9.3		-	7.2
2,3,5,6-TMPPD	8.8	10.2	12.2	-	9.8	9.4
9.10-DAA	25.2	-	-		-	-
TMPPD ⁺ / TMPPD ⁺⁺	0.67					

Wie bereits aus Gl.(163) ersichtlich liegen die korrigierten Geschwindigkeitskonstanten k über den Werten der experimentell bestimmten Konstanten k_{exp} .

XI.5.3. Aktivierungsenergien und -entropien des Elektronenaustausches

Die Aktivierungsgrößen der Elektronenübertragungsprozesse ergeben sich aus der Temperaturabhängigkeit der nach Abschnitt XI.5.1 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k . Dabei sind die Grenzen der Temperaturintervalle durch verschiedene Bedingungen eingeschränkt. Für hohe Temperaturen bildet der Siedepunkt des Lösungsmittels oder die Bedingung für die Linienbreite $Z > 0.4$ die Grenze, nach unten sind die Temperaturen durch die Löslichkeit der Verbindungen oder den Schmelzpunkt des Lösungsmittels festgelegt. Dimethylsulfoxid z.B. erstarrt bereits bei $+10^{\circ}\text{C}$. Meistens wurde ein Temperaturbereich von -30°C bis $+60^{\circ}\text{C}$ benutzt. Eine Ausnahme bildet Dimethylformamid, wo bis $+130^{\circ}\text{C}$ gemessen werden konnte.

XI.5.3. . Die Aktivierungsenergien E_a

Die Aktivierungsenergien E_a wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k bestimmt. Tab.(58) zeigt als Beispiel die Abhängigkeit von $\log k$ als Funktion von $1/T$ für das System $\text{TMPPD}/\text{TMPPD}^+$ in CH_3CN .

In Abbildung (65) ist Tabelle (58) graphisch dargestellt. Aus der Steigung ergibt sich die Aktivierungsenergie E_a zu 11.4 kJ/Mol für $\text{TMPPD}/\text{TMPPD}^+$

Tab. 30 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{act} für TMPPD/TMPPD⁺ in CH₃CN

$T[\text{K}]$	$1/T[\text{K}^{-1}]$	$\log k$
263	0.003802	8.845
273	0.003663	8.941
283	0.003533	9.004
293	0.003413	9.069
303	0.003300	9.135
313	0.003195	9.199
323	0.003095	9.294
333	0.003003	9.318
343	0.002915	9.350

Die Tabelle 31^{*)} enthält die Aktivierungsenergien E_a von allen untersuchten PPD-Derivaten in den verschiedenen Lösungsmitteln

^{*)} siehe S.210

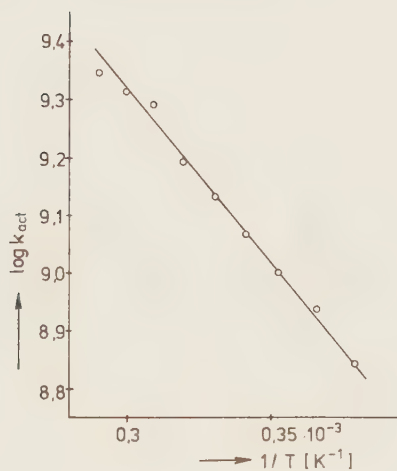


Abb. 65 Die Temperaturabhängigkeit der korrigierten Geschwindigkeitskonstanten k des Elektronenaustausches für das System $TMPPD/TMPPD^+$ in CH_3CN .

Tab. 31 Die Aktivierungsenergien E_a der untersuchten Elektronenaustauschreaktionen in kJ/Mol

Substanz	CH ₃ CN	DMF	CHCl ₃	DME	DMSO	CH ₃ NO ₂	$Z_{\text{exp}} (\text{CH}_3\text{CN})$
PPD(I)	13.0	10.1	6.4	-	10.6	12.1	$6.7 \cdot 10^{10}$
TMPPD(II)	11.4	9.8	5.6	9.4	8.2	10.8	$1.3 \cdot 10^{11}$
DMPPD(IV)	12.1	10.3	8.5	8.5	-	11.2	$9.7 \cdot 10^{10}$
2,3,5,6-TMPPD(VI)	11.8	10.2	5.8	-	9.8	11.0	$1.1 \cdot 10^{11}$
9,10-DAA(X)	9.9	-	-	-	-	-	$1.5 \cdot 10^{11}$
TMPPD ⁺ / TMPPD ⁺⁺	20.8	-	-	-	-	-	$3.4 \cdot 10^{11}$

XI.5.3.2. Die Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$

Die experimentellen Werte für die Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ wurden nach folgender Gleichung ermittelt:

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln \frac{k \cdot hc^\ddagger}{kT} + \frac{\Delta H^\ddagger}{T} = R \cdot (\ln \frac{k \cdot hc^\ddagger}{kT} - 1) + \frac{E_a}{T} \quad (169)$$

Durch die Konzentrationseinheit $c^\ddagger = 1 \text{ Mol/l}$ wird berücksichtigt, daß k eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung mit der Benennung $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ist.

Die experimentellen Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ sind in Tabelle 32 zusammengestellt; mitaufgenommen wurden die berechneten Aktivierungsentropien nach Marcus $\Delta S^\ddagger$ (vgl. (XI.8))

Tab. 32 Experimentelle $\Delta S^\ddagger$ und berechnete $\Delta S^\ddagger$ Aktivierungsentropien in [J/Mol.grd]

Substanz	CH ₃ CN		DMF		CHCl ₃	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
PPD(I)	-45.9	-8.2	-53.3	-4.6	-65.7	+10.7
TMPPD(II)	-40.6	-6.5	-44.3	-3.6	-56.9	+8.4
DMPPD(IV)	-42.8	-7.0	-47.8	-3.9	-61.2	+9.2
2,3,5,6-TMPPD(VI)	-41.6	-5.9	-47.8	-3.2	-59.3	+7.6
9,10-DAA(X)	-54.1	-7.1				
TMPPD ⁺ / TMPPD ⁺⁺	-32.5					

Substanz	DMSO		CH ₃ NO ₂	
	exp.	ber.	exp.	ber.
PPD(I)		-52.6		-48.7
TMPPD(II)		-35.0		-42.1
DMPPD(IV)				-45.3
2,3,5,6-TMPPD(IV)		-47.4		-43.7
9,10-DAA(X)				
TMPPD ⁺ / TMPPD ⁺⁺				

XI.5.4. Diskussion

In den folgenden Abschnitten werden die experimentellen Ergebnisse mit der Theorie von Marcus verglichen.

XI.6. Theorie der Elektronenübertragungsreaktion nach

R.A. Marcus

R.A. Marcus hat eine Theorie für Elektronenübertragungsreaktionen entwickelt ²²⁰⁾. Diese Theorie, die ursprünglich für anorganische Redoxprozesse abgeleitet worden ist, gründet sich auf frühere Überlegungen von Gurney ²²¹⁾, Randles ²²²⁾, Born ²²³⁾, Libby ²²⁴⁾ und Gerischer ²²⁶⁾.

Marcus hat das Problem der Elektronenübertragung im Laufe der Jahre von verschiedenen Seiten her beleuchtet.

Die ersten Arbeiten von Marcus beinhalten eine elektrodynamische und thermodynamische Betrachtungsweise und legen eine Nichtgleichgewichtspolarisation des aktivierten Komplexes zugrunde. Auch unter den Gesichtspunkten der statistischen Mechanik wurde der Elektronenübertritt ²²⁵⁾ untersucht und schliesslich schlossen sich rein quantenmechanische Betrachtungen an, die sich bis in neueste Zeit fortsetzten ^{227,228)}.

Ausgehend von festkörpertheoretischen Überlegungen entwickelten Dogonadze ²²⁹⁾ und Levich ²³⁰⁾ ebenfalls ein Modell für Ladungsübertragungsreaktionen.

Die Theorie von Marcus besitzt den Vorteil, daß sie Korrelationen zwischen verschiedenen experimentellen Grössen voraussagt.

Bei einer Elektronenübertragungsreaktion nach Gl.(140) werden keine kovalenten Bindungen gebrochen oder gebildet. Daher liegt die Vermutung nahe, daß Elektronenübertragungsreaktionen dieser Art diffusionskontrolliert sind. Wie die Experimente zeigen, ist dies nicht der Fall. Die Ursache dafür liegt im Franck-Condon-Prinzip. Der eigentliche Elektronenübertritt erfolgt viel schneller (10^{-16} s) als die Schwingungsbewegungen der einzelnen Atome. Zum Zeitpunkt des Übertritts befinden sich die beiden reagierenden Moleküle energetisch im gleichen Zustand. Um den Übergangszustand zu erreichen, verändern die Reaktanden ihren Solvatationszustand bis die Energie der beiden Reaktanden gleich gross ist. Dann erfolgt der Elektronenübertritt und anschliessend eine Relaxation der Solvatmoleküle, sodaß die stabilste Konfiguration der Produkte entsteht. Dies ist in Abb.(66) für eine gemischte Austauschreaktion



gezeigt. Im einfachsten Fall (vgl. Abb. 66) lässt sich die Änderung der Freien Reaktionsenergie als quadratisch abhängig vom Weg längs der Reaktionskoordinate betrachten.

Im Gesamtsystem mit seinen N Atomen spielt sich der Vorgang in einem 3N-dimensionalen Raum ab. Anstatt der Reaktionskoordinate ist der Begriff der Kernkonfiguration vorzuziehen.²³¹⁾

Hierunter ist die Gesamtheit aller Kernkoordinaten im System zu verstehen. Die Kernkonfiguration beinhaltet daher die Gesamtheit aller Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade der reagierenden Moleküle und der Solvatmoleküle.

Die Potentialkurven der Abb.(66) stellen somit einen Schnitt durch eine 3N-dimensionale Oberfläche dar.

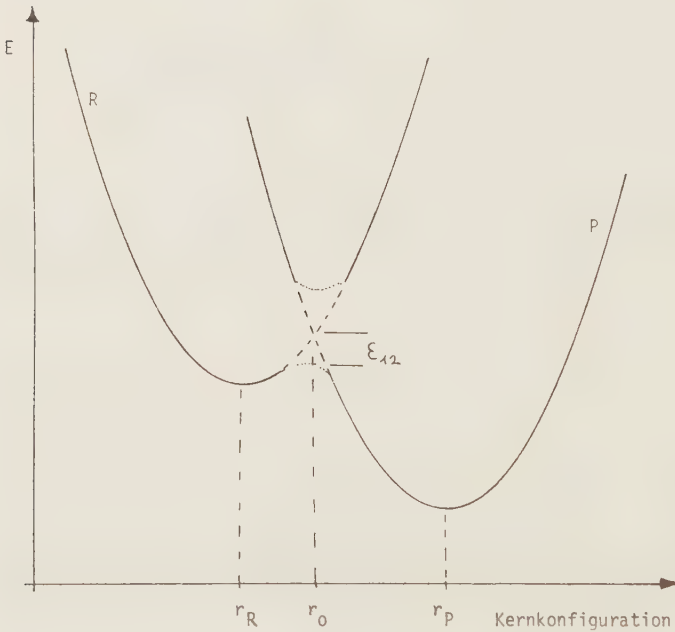


Abb.(66) Energieprofil einer Elektronenübertragungsreaktion

E - potentielle Energie des Systems aus Reaktand (R) und Produkt (P)

r_R, r_P - Gleichgewichtslagen von R und P

r_0 - an der Stelle r_0 haben R und P gleiche Energie

ϵ_{12} - Resonanzenergie

Für die Geschwindigkeitskonstante k eines Elektronenaustausches bei einer outer-sphere Reaktion gilt nach Marcus im Sinne der Theorie des Übergangszustandes

$$k = \kappa \cdot Z \cdot \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{RT} \right) \quad (171)$$

- κ : Transmissionsfaktor
- Z : Frequenzfaktor für eine bimolekulare Reaktion
- ΔG^* : Freie Enthalpie der Aktivierung

Um k berechnen zu können müssen Annahmen über κ , Z und ΔG^* gemacht werden.

Der Transmissionsfaktor κ wird bei adiabatischen Reaktionsverläufen $\kappa = 1$ gesetzt. Nur bei nichtadiabatischem Verlauf der Reaktionen weicht κ wesentlich von 1 ab. Geschwindigkeitsbestimmender Tunneleffekt muss als temperaturunabhängiger Vorgang ebenfalls durch κ ausgedrückt werden.

Der Stossfaktor Z ist immer noch Gegenstand kontroverser Diskussionen²²⁸⁾. Experimentelle Bestimmungen liegen kaum vor und sind auch schwierig durchzuführen. Marcus, Hush und Sutin²³²⁾, verwenden meistens den Wert $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Auch Suga und Aoyagui²³³⁾ haben gefunden, daß sich die experimentellen Ergebnisse organischer Redoxreaktionen besser erklären lassen, wenn $Z = 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gesetzt wird, während

$Z = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ keine befriedigende Ergebnisse liefert.
Eine Abschätzung von Z ist mit der gaskinetischen Gleichung für den Stossfaktor harter Kugeln möglich:

$$Z = d^2 \cdot N_L \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu}} \quad (172)$$

wobei μ die reduzierte Masse darstellt und im Fall der homogenen Austauschreaktion (Gl.140) durch $\frac{1}{2} m$ gegeben ist. d ist der doppelte Molekülradius. ($d=2a$). Gl.(172) liefert auch für Reaktionen in Lösung befriedigende Ergebnisse (234).

In Tab.(33) sind Z -Werte für Paraphenylendiamine bei 25°C errechnet, dabei wurden die Moleküle in erster Näherung als kugelförmig angesehen und die Radien a nach folgender Gleichung berechnet.

$$a = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot M}{4\pi \rho \cdot N_L}} \quad (173)$$

- M : Molmasse
- N_L : Loschmidtkonstante
- ρ : Dichte im festen Zustand

Tab. 33 Radian, Dichten und Frequenzfaktoren für verschiedene PPD-Derivate

Substanz	a [pm]	ρ [g/cm ³]	Z [M ⁻¹ s ⁻¹]	für T=25°C
PPD(I)	330	1.205 ²³⁵⁾	2.8·10 ¹¹	
TMPPD(II)	410		2.4·10 ¹¹	
DMPPD(IV)	370	1.0415 ²³⁶⁾	3.2·10 ¹¹	
2,3,5,6-TMPPD(VI)	450		4.2·10 ¹¹	

Aus der Tab.(61) ist zu entnehmen, daß die Z-Werte für alle substituierte PPD-Derivate etwa gleich gross sind.

Für die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* leitete Marcus aus dem Schnittpunkt zweier Parabeln folgenden Zusammenhang ab:

$$\Delta G^* = \frac{w_R + w_P}{2} + \frac{\lambda}{4} + \frac{\Delta G^I}{2} + \frac{(\Delta G^I)^2}{4\lambda} \quad (174)$$

Dabei setzt sich die Grösse ΔG^I zusammen aus der Freien Standardenthalpie der Reaktion ΔG^0 und den jeweiligen Arbeitsterm w , um die Reaktanden zu nähern (w^R) und um die Produkte voneinander zu entfernen (w^P).

$$\Delta G^I = \Delta G^0 + w^P - w^R \quad (175)$$

In homogenen Austauschfall nach Gl.(140) sind die Arbeitsterme w^R und w^P gleich gross, und die Freie Standardenthalpie ΔG^0 ist Null. Demnach wird ΔG^1 ebenfalls zu Null, sodaß sich die Gl.(174) reduziert auf:

$$\Delta G^* = w^R + \frac{\lambda}{4} \quad \text{für } \Delta G^0 = 0 \text{ und } w^R = w^P \quad (176)$$

Der Arbeitsterm w^R ist bei der Reaktion zwischen einem geladenen und einem ungeladenen Teilchen sicher klein, und kann nach Hale²³⁷⁾ vernachlässigt werden.

Die Reorganisationsenergie λ wird nach Marcus in die innere (λ_i) und in die äussere Reorganisationsenergie (λ_o) aufgespalten:

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (177)$$

Die beiden Glieder wurden von verschiedenen Autoren klassisch und quantenmechanisch behandelt²³⁸⁾ (Hush, Marcus und Sutin).

XI.6.1. Innere Reorganisationsenergie λ_i

λ_i ist durch die Schwingungsenergieterme von Reaktanden (R) und Produkten (P) gegeben. Im Rahmen der Gültigkeit des harmonischen Oszillators ist:

$$\lambda_i = \sum_j \frac{f_j^R f_j^P}{f_j^R + f_j^P} \cdot (\Delta q_j)^2 \quad (178)$$

- f_j^R, f_j^P : Kraftkonstanten der j-ten Schwingung von Reaktand bzw. Produkt.
- Δq_j : Änderung der i-ten Normalkoordinate vor und nach der Reaktion

Summiert wird über alle Normalkoordinaten q_j , die sich während der Reaktion ändern.

Die Kraftkonstanten f_j in Gl.(178) sind schwierig zu erhalten. Prinzipiell besteht die Möglichkeit sie aus IR-Spektren über die Beziehung

$$f_j = \mu (2\pi\nu_j)^{1/2} \quad (179)$$

zu bestimmen. Dies verlangt jedoch eine Normalschwingungsanalyse. Eine andere Möglichkeit bietet der Zusammenhang von Bindungslänge q und den Kraftkonstanten f_j .

Ändert sich die Bindungsordnung P_{fg} zwischen den Kohlenstoffatomen f und g auf P^* , so ist nach Coulson und Golebiewsky die Änderung der π -C-C-Bindungslänge Δq_{CC} gegeben durch:²³⁸⁾

$$\Delta q_{CC} = 0.18 (P_{fg} - P_{fg}^*) \quad (180)$$

wobei P_{fg} , P_{fg}^* die Bindungsordnungen von Neutralsubstanz und Radikal bedeuten. ($P_{fg} = \sum_{j=1} b_j c_{jg} c_{jg^*}$)

Diese Gleichung ist für eine grosse Anzahl verschiedener C=C-Doppelbindungen bestätigt worden.

Für die Änderung der Bindungslänge der CN-Schwingung als Funktion der Bindungsordnung P_{eff} gilt nach Pauling:

$$q_{\text{CN}} = q_{\text{CC}} - 0.71 \log (1 + P_{\text{eff}}) \quad (181)$$

Eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der Bindungsordnungen P_{eff} von der Bindungslänge q_{CN} haben Helstein und Schmidt für verschiedene Verbindungen gegeben ²³⁹).

Die Kraftkonstanten f_j lassen sich ebenfalls als Funktion der Bindungsordnung P_{eff} darstellen. Nach Gordy gilt empirisch für eine C-C-Schwingung: ²⁴⁰

$$f_j(\text{C-C}) = 547 (P_{\text{eff}} + 1) - 207 \quad [\text{N/m}] \quad (182)$$

Für die C-N-Schwingung gilt:

$$f_j(\text{C-N}) = 167 (P_{\text{eff}} + 1) \left[\frac{x_{\text{C}} \cdot x_{\text{N}}}{q_{\text{CN}}^2} \right] + 30 \quad [\text{N/m}] \quad (183)$$

hierbei sind

- $x_{\text{C}}, x_{\text{N}}$: Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Stickstoff

Aus den quantenchemischen Berechnungen der Abschnitte (VII) sind alle Grössen bekannt, um die Berechnung nach Gl.(182) und (183) ausführen zu können.

In Tab. 34 sind die Ergebnisse der inneren Reorganisationsenergien, wie nach den Gl.(178) - (183) ermittelt wurden, zusammengestellt.

Tab. 34 Die inneren Reorganisationsenergien λ_i

Substanz	λ_i [kJ/Mol]
PPD(I)	7.1
TMPPD(II)	7.5
DMPPD(IV)	6.8
2,3,5,6-TMPPD(VI)	7.8
9,10-DAA(X)	5.3
TMPPD ⁺ / _{TMPPD⁺}	7.3

XI.6.2. Die äussere Reorganisationsenergie λ_o

λ_o für outer-sphere Reaktionen ist durch die Reorganisation der Solvathülle gegeben.

Ausgangspunkt aller Überlegungen zur Berechnung der Solvatationsenergie ist stets der Ansatz von Born²²³⁾, der eine Kontinuumsvorstellung für die Solvatpolarisation benutzt:

$$\lambda_o = \frac{1}{8\pi} (1 - 1/\epsilon) \int_V \vec{D}_i^2 d\tau \quad (184)$$

- $\vec{D}_i$: dielektrischer Verschiebungsvektor des Teilchens i.
- $d\tau$: Volumelement
- ϵ : Dielektrizitätskonstante des Mediums

für ein sphärische Ion mit dem Radius a und der Ladung ne_o wird dann aus Gl.(184):

$$\lambda_o = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} (1 - 1/\epsilon) \cdot \frac{(ne_o)^2}{2a} \quad (185)$$

Marcus erweiterte die Kontinuumsvorstellung durch die Aufspaltung der Polarisation in zwei sich überlagernde Solvatpolarisationen. Er leitete λ_o aus der Differenz der "Gleichgewichtspolarisation" der Reaktanden und der "Nichtgleichgewichtspolarisation" der Produkte im Übergangszustand ab.

$$\lambda_o = \frac{1}{8\pi} (1/n^2 - 1/\epsilon) \int_V (\vec{D}_R - \vec{D}_P)^2 d\tau \quad (186)$$

- $\vec{D}_{R,P}$: Verschiebungsvektoren der Reaktanden R, bzw. Produkte P.

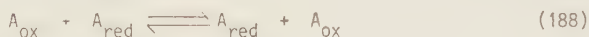
Für sphärische Reaktanden mit dem Radien a_1 und a_2 folgt dann aus Gl.(186) für die äussere Reorganisationsenergie λ_0 :

$$\lambda_0 = \frac{(ne_0)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (187)$$

- R Reaktionsabstand
- a_1, a_2 : Radien der Reaktanden (bei anorganischen Komplexionen einschliesslich der Koordinationshülle).
- (e_0) : Ladung die beim Redoxprozess ausgetauscht wird.
- n : Brechzahl des Mediums
- ϵ : statische Dielektrizitätskonstante des Mediums.

Für den Fall der Homogenreaktionen kann in 1. Näherung $R = a_1 + a_2$ gesetzt werden. Für Elektrodenreaktionen ist der Reaktionsabstand R schwieriger festzulegen.

Soll Gl.(187) auf eine Austauschreaktion zwischen gleichen Molekülen



angewandt werden, ist $a_1 = a_2 = a$ und der Ausdruck für λ_0 wird:

$$\lambda_o = \frac{(ne_o)^2}{4\pi\epsilon_o} \left(\frac{1}{2a} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (189)$$

Gl.(187) und Gl.(189) sind für sphärische Ionen abgeleitet worden. Der Radius a ist die einzige molekülspezifische Grösse der Theorie. Eine Berechnung von λ_o ist dann für PPD-Derivate mit Hilfe des Radius a nach Gl.(173) möglich, wenn die Vergrösserung des Moleküls durch Solvation als relativ klein angesehen wird.

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Substituenten (z.B. $-\text{NH}_2$) und den verschiedenen Lösungsmitteln können ebenfalls einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben ²⁴¹).

Schliesslich ist noch Ionenpaarbildung zu beachten. So sind bei elektrochemischer Erzeugung der Radikale als Leitsalz möglichst grossvolumige Ionen (z.B. Tetraäthylammoniumperchlorat) vorteilhaft, um die Ionenpaarbildung gering zu halten.

Im folgenden wird zunächst der sphärische Ansatz Gl.(189) überprüft, um die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment zu diskutieren. Erweiterungen des Modells für nichtkugelförmige Moleküle sind bisher mit einem Mehrsphärenmodell versucht worden ²⁴²). Weiterhin wird im folgenden ein Rotationsellipsoid diskutiert.

In Tab. 35 sind die Ergebnisse für λ_o nach Gl.(189) für die verschiedenen Substanzen und Lösungsmittel zusammengefasst. Ein Vergleich mit Tab. (62) zeigt, daß λ_i nur etwa 10% von λ_o beträgt.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Untersuchungen der Elektronenübertragung an aromatischen Kohlenwasserstoffen, an Chinonen und an Phenazinen ²³⁷) erhalten, bei denen die innere Reorganisationsenergie nur 2-7% zur Gesamtenergie λ beitrug.

Bei Vernachlässigung der Arbeitsterme wird dann Gl.(176) zu :

$$\Delta G^* = \frac{\lambda_0}{4} \quad (190)$$

Tab. 35 Reorganisationsenergien λ_0 nach Gl.(189) für
sphärisch angenommene Moleküle $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} \right]$

Substanz	a [pm] ^{*)}	CH ₃ CN	DMF	CHCl ₃	DME	DMSO	CH ₃ NO ₂
PPD(I)	330	110.6	96.8	56.7	81.0	92.0	104.5
TMPPD(II)	410	89.1	77.9	45.6	65.2	74.0	84.1
DMPPD(IV)	370	98.7	86.3	50.6	72.3	82.0	93.2
2,3,5,6- TMPPD(VI)	450	81.1	71.0	41.6	59.4	67.4	76.7
9.10-DAA(X)	515	70.9					

*) berechnet nach Gl.(173).

XI.7. Korrektur der Marcustheorie und Vergleich mit dem Experiment

Für organische Redoxsysteme stellt der sphärische Ansatz Gl.(189) sicher eine grobe Näherung dar. Bei etwaigen Korrekturen der Marcustheorie sollte dieser Ausdruck überdacht werden. Probleme entstehen auch bei der Wahl von ²⁴³). Bei den Wechselwirkungen geladener Redoxspezies können infolge hoher elektrischer Feldstärken dielektrische Sättigungseffekte auftreten. Marcus hat jedoch gezeigt ²⁴⁴), daß dieser Effekt keine grosse Rolle spielen sollte.

XI.7.1. Der Dreisphärenmodellansatz für λ_0

Die Ladungsdichte der einzelnen Atome q_μ , wie sie in Abschnitt (VIII.1) definiert und ermittelt wurde, scheint eine nicht unbedeutende Rolle beim Elektronenübertritt zu spielen. Peover ^{242a)} hat mit Untersuchungen an Nitrobenzolderivaten gezeigt, daß eine Lokalisierung der Ladungsdichte an bestimmten Zentren des Moleküls die Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante stark beeinflusst. Durch eine Aufspaltung des Wechselwirkungsterms λ_0 in zwei verschiedene Kugelsphären gelang ihm eine bessere Anpassung an die Molekülstruktur. Für Paraphenylendiamine wurde diese Idee von Pluschke ^{242b)} auf ein Dreisphärenmodell erweitert, um die heterogenen Durchtrittsgeschwindigkeitskonstanten zu erklären. Die einzelnen Molekülteile werden als kugelförmig angesehen. Je mehr die Ladungsdichte an einem Zentrum lokalisiert ist, desto grösser wird die äussere Reorganisationsenergie λ_0 und desto geringer die Austauschgeschwindigkeitskonstante.

Peover verwendete statt der Ladungsdichten q_μ die Spindichten ρ_μ^π an den einzelnen Atomen μ , die er über die McConnell-Beziehungen (34) bis (38) aus den experimentellen ESR-Kopplungskonstanten erhielt.

Die Begriffe Ladungs- und Spindichte sind aber nicht identisch. Die Spindichte ρ_μ^π entspricht der Ladungsdichte q_μ allein für das höchste besetzte Orbital und verliert für alle anderen Orbitale ihre Bedeutung. Es gilt:

$$q_\mu = \left(\sum_j b_j c_{j-1,\mu}^2 \right) + \rho_\mu^\pi \quad (191)$$

Die Ladungsdichte q_μ kann der Spindichte ρ_μ^π proportional sein, muss es jedoch nicht.

Im Rahmen der Dreisphärennäherung muss also die Ladungsdichte benutzt werden und es gilt:

$$\lambda_0 = \frac{(ne_0)^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{q_1}{a_1} + \frac{q_2}{a_2} + \frac{q_3}{a_3} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\xi} \right) \quad (192)$$

Für die Radien a_i der Sphären wurden folgende Werte angenommen: für den Benzolring der Radius des Kohlenstoffgerüsts $a_2 = 210$ pm, für die Dimethylamino-Sphären-NMe₂ $a_1 = 140$ pm, für die -NH₂ Funktion der Radius einer die Aminofunktion umschreibende Kugelsphäre $a_3 = 100$ pm. Hale²³⁷⁾ verwendete einen ähnlichen Wert für das p-Nitroanilin.

Die Ladungsdichte q_2 für den Benzolring in Gl.(192) setzt sich aus den einzelnen Ladungsdichten q_μ der Ringatome zusammen. Für

symmetrisch substituierte Verbindungen gilt:

$$q_2 = 4 \cdot q_{2,3,5,6} + 2 \cdot q_{1,4} \quad (193)$$

für unsymmetrisch substituierte Derivate entsprechend:

$$q_2 = 2 \cdot q_{2,6} + 2 \cdot q_{3,5} + q_1 + q_4 \quad (194)$$

Aus den ESR-Kopplungskonstanten liessen sich die Ladungsdichten aller Atome im Molekül erhalten. (vgl. Abschnitt VIII.1) Die so ermittelten q_μ sind in Tab. (13)* zusammengestellt, die nach Gl.(192) berechneten λ_o -Werte für die verschiedenen Lösungsmittel enthält Tab. 36

Tab. 36 Die Reorganisationsenergien λ_o nach Gl.(192) [kJ/Mol]

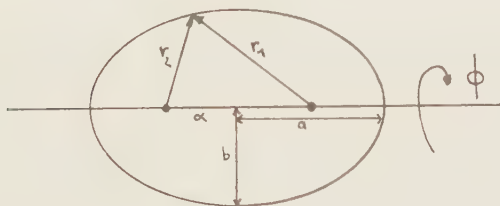
Substanz	CH ₃ CN	DMF	CHCl ₃	DME	DMSO	CH ₃ NO ₂
PPD(I)	80.4	70.4	41.2	58.8	66.8	76.0
TMPPD(II)	71.2	62.8	36.4	52.4	59.6	67.6
DMPPD(IV)	75.6	66.4	38.0	55.2	62.8	71.2
2,3,5,6-TMPPD(VI)	72.4	63.6	37.2	53.2	60.4	68.8
9.10-DAA(X)	57.5					

*) S.119

Zum Vergleich mit den Ergebnissen des sphärischen Modells in Tab.(63) liegen die λ_0 -Werte des Dreisphärenmodells Tab.(64) bis zu 30% niedriger. Das Dreisphärenmodell entspricht somit weit besser den experimentellen Werten für ΔG^* .

XI.7.2. Reorganisationsenergien für rotationsellipsoide Moleküle

Im folgenden Abschnitt wird die Reorganisationsenergie der Solvation λ_0 für ein rotationsellipsoides Molekül abgeleitet. In der Literatur sind einige Ansätze für solche Moleküle beschrieben ²⁴⁵) aber bisher nur auf Solvation angewendet worden. Grundlage ist wieder Gl.(186). Zur Beschreibung ellipsoider Moleküle (wie sie die Paraphenylen-diamine darstellen) wird als Modell ein Rotationsellipsoid mit folgenden Koordinaten eingeführt.



- a : grosse Halbachse
- b : kleine Halbachse
- 2α : Abstand der beiden Brennpunkte

Aus der Geometrie der Ellipse folgt:

$$r_1 + r_2 = 2a \quad (195)$$

und

$$\alpha = \sqrt{a^2 - b^2} \quad (196)$$

Zur Lösung des Problems wird eine Koordinatentransformation in die rotationselliptischen Koordinaten ϕ, ϱ, η durchgeführt.

Es gelten folgende Transformationsgleichungen:

$$\varrho = \frac{r_1 + r_2}{2} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{2} \quad (197)$$

damit wird

$$\varphi = \frac{a}{\sqrt{a^2 - b^2}} \quad (198)$$

Die Integrationsgrenzen für die Koordinaten ϕ, η, ϱ erstrecken sich demnach über folgende Bereiche:

$$\begin{aligned} 1 &< \varrho \leq \infty \\ -1 &\leq \eta \leq 1 \\ 0 &< \phi \leq 2\pi \end{aligned} \quad (199)$$

Für das Quadrat der Verschiebungsdichte $\vec{D}^2$, ausgedrückt in den Koordinaten ϱ, η folgt schliesslich der Ausdruck

$$\vec{D}^2 = \frac{4(ne_0)^2}{\alpha^4} \cdot \frac{1}{(\vartheta^2 - \eta^2)^4} \left[\eta^2 (3\vartheta^2 + \eta^2) + \vartheta^2 + \eta^2 \right] \quad (200)$$

Für das Volumenelement $d\tau$ erhält man:

$$d\tau = \alpha^3 (\vartheta^2 - \eta^2) d\vartheta d\eta d\phi \quad (201)$$

Nach dem Einsetzen von Gl.(200) und Gl.(201) in den Born'schen Ansatz Gl.(184) ist nachstehendes Integral zu lösen.

$$\lambda_0 = \frac{(ne_0)^2}{4\pi\epsilon_0\alpha} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \int_{-1}^{+1} \int_{\vartheta_0}^{\infty} (\vartheta^2 - \eta^2)^{-3} \cdot (3\vartheta^2\eta^2 + \eta^4 + \vartheta^2 + \eta^2) d\vartheta d\eta -$$

$$- \frac{(ne_0)^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) ; \quad (202)$$

Als Lösung erhält man für λ_0 :

$$\lambda_0 = \frac{(ne_0)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\alpha} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \cdot \overline{F}(\vartheta) - \frac{(ne_0)^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (203)$$

mit

$$\overline{F}(\vartheta) = \frac{\vartheta_0^2 + 1}{2\vartheta_0(\vartheta_0^2 - 1)} + \frac{\vartheta_0^2 - 1}{4\vartheta_0^2} \cdot \ln \frac{\vartheta_0 + 1}{\vartheta_0 - 1} \quad (204)$$

Das Ergebnis für die Solvatationsenergie bei Rotations-ellipsoiden führt zwar zusätzliche Molekülparameter ein, diese sind jedoch nicht frei wählbar, sondern aus kristallographischen Daten zu entnehmen.

Die Ergebnisse aus Gl.(203) sind für die verschiedenen Substanzen und Lösungsmittel in Tab.(37) zusammengefasst. Man erhält λ_0 -Werte die noch besser den experimentellen Daten angepasst sind als mit dem Dreisphärenmodell.

Für Elektrodenreaktionen führt allerdings die Anwendung von Gl.(192) zu befriedigenderen Ergebnissen ^{242b}). Für eine Reaktion an der Elektrodenoberfläche scheint daher das Dreisphärenmodell die richtigen Reorganisationsenergien zu liefern. Vielleicht ist Adsorption als vorgelagertes Prozess notwendig, die zu einer einseitigen Polarisation des Moleküls führt. Das System Elektrode/Molekül stellt bei genauer Betrachtung ein weitaus schwierigeres Problem dar, als die homogene Austauschreaktion in Lösung.

Tab. 37 Reorganisationsenergien λ_0 nach dem ellipdischen Ansatz, Gl.(203). Grosse und kleine Halbachsen a und b .

Substanz	Reorganisationsenergie λ_0 [kJ/Mol]							
	CH ₃ CN	DMF	CHCl ₃	DME	DMSO	CH ₂ NO ₂	a [pm]	b [pm]
PPD(I)	58.9	51.6	30.2	43.2	49.1	55.6	454	310
TMPPD(II)	47.9	40.7	23.9	34.1	38.6	43.9	575	390
DMPPD(IV)	52.7	43.9	25.7	36.8	41.7	47.4	514	350
2,3,5,6-TMPPD(VI)	41.2	36.4	21.3	30.5	34.6	39.3	454	334
9,10-DAA(X)	33.4						515	385

XI.8. Vergleich der experimentellen Aktivierungsenergien E_a mit den berechneten Aktivierungsgrößen nach Marcus

Nach Marcus ist die Geschwindigkeitskonstante des Elektronen-
austausches gegeben durch (vgl. Gl. (171)):

$$k = \kappa \cdot Z \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (205)$$

für $\kappa = 1$ und $\Delta G^* = \lambda_0/4$ folgt daraus

$$k = Z \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_0}{4RT}\right) \quad (206)$$

Zwischen den experimentell über die Gleichung

$$k = \frac{c^\ddagger kT}{h} \exp(\Delta S^\ddagger/R) \cdot \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \quad (207)$$

gewonnenen Aktivierungsparametern $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ und
der Grösse $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ in Gl.(205) besteht folgender
Zusammenhang:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^* - RT \cdot \ln\left(\frac{c^\ddagger hZ}{kT}\right) \quad (208)$$

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S^* + R \cdot \ln\left(\frac{c^\ddagger hZ}{kT}\right) - \frac{1}{2} R \quad (209)$$

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H^* - \frac{1}{2} RT \quad (210)$$

($c^\ddagger$ gibt die Einheit an, in der die Konzentrationsgrößen in der
Quasigleichgewichtskonstanten $K^\ddagger$ angegeben sind).

Die Temperaturabhängigkeit von Z ($Z = A\sqrt{T}$) wird berücksichtigt.
Unter Anwendung der Gibbs-Helmholtz-Beziehung gilt für ΔH^* :

$$\Delta H^* = \Delta G^* + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right) \quad (211)$$

Man kann annehmen, daß die Schwingungsbeiträge λ_i zur Reorganisationsenergie temperaturunabhängig sind. Dann gilt mit $\Delta G^* = \lambda_o/4$:

$$\Delta H^* = \frac{1}{4} \left[\lambda_o + T \cdot \left(\frac{\partial \lambda_o}{\partial T} \right) \right] \quad (212)$$

Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der in λ_o auftretenden Dielektrizitätskonstanten ϵ so erhält man:

$$\Delta H^* = \frac{1}{4} \left[\lambda_o + T \cdot \frac{\lambda_o}{(1/n^2 - 1/\epsilon)} \cdot \frac{\partial}{\partial T} (1/n^2 - 1/\epsilon) \right] \quad (213)$$

Die Aktivierungsentropie ΔS^* lässt sich aus der Marcus-Gleichung (206) und der Gibbs-Helmholtz-Beziehung errechnen:

$$\Delta S^* = - \frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} = - \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial T} (\lambda_i + \lambda_o) \quad (214)$$

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten und über Gl.(208) ermittelten experimentellen G^* -Werte sind in Tab. 38 zusammengetragen. Diese Werte können direkt mit den nach Marcus berechneten verglichen werden.

Tab. 38 λ_0 -Werte, ermittelt aus der Aktivierungsenergie E_a nach Gl. 190, 208 und 210.

$$\lambda_0 \text{ [kJ/Mol]}$$

Substanz	CH ₃ CN	DMF	CHCl ₃	DMSO	CH ₃ NO ₂
PPD(I)	70.8	68.4	67.6	69.2	71.2
TMPPD(II)	57.2	55.2	53.6	37.6	57.6
DMPPD(IV)	65.2	64.0	72.4	- -	64.8
2,3,5,6-TMPPD(VI)	65.6	66.0	62.0	64.0	64.4
9,10-DAA	58.4				
TMPPD ⁺ / TMPPD ⁺	85.6				

Die Temperaturabhängigkeit von Z ($Z=A\sqrt{T}$) wurde berücksichtigt. Unter Anwendung der Gibbs-Helmholtz-Beziehung gilt für ΔH^*

$$\Delta H^* = \Delta G^* + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right) \quad (211)$$

Man kann annehmen, daß die Schwingungsbeiträge λ_1 zur Reorganisationsenergie temperaturunabhängig sind. Dann gilt mit

$$\Delta G^* = \lambda_0/4:$$

$$\Delta H^* = \frac{1}{4} \lambda_0 + T \cdot \left(\frac{\partial \lambda_0}{\partial T} \right) \quad (212)$$

Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der in λ_o auftretenden Dielektrizitätskonstanten ϵ so erhält man:

$$\Delta H^* = \frac{1}{4} \left[\lambda_o + T \cdot \frac{\lambda_o}{(1/n^2 - 1/\epsilon)} \cdot \frac{\partial}{\partial T} (1/n^2 - 1/\epsilon) \right] \quad (213)$$

Die Aktivierungsentropie ΔS^* lässt sich aus der Marcus-Gleichung (206) und der Gibbs-Helmholtz-Beziehung errechnen:

$$\Delta S^* = - \frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} = - \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial T} (\lambda_i + \lambda_o) \quad (214)$$

mit $\frac{\partial \lambda_i}{\partial T} = 0$ folgt:

$$\Delta S^* = - \frac{1}{4} \frac{\partial \lambda_o}{\partial T} = + \frac{1}{4} \frac{\lambda_o}{(1/n^2 - 1/\epsilon)} \cdot \frac{\partial}{\partial T} (1/n^2 - 1/\epsilon) \quad (215)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ wurde eine lineare Regression mit den Messwerten aus Tabellenwerken durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 39 zusammengetragen. Die Temperaturabhängigkeit der Brechzahl n wurde aus Tabellenwerken entnommen (246).

Tab. 39 Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ . T in K .

Lösungsmittel	$\epsilon = f(T)$
DMF	$18300.0 \cdot \frac{1}{T} - 24.8$
DMSO	$19226.74 \cdot \frac{1}{T} - 16.39$
CH_3NO_2	$6757.746 \cdot \frac{1}{T} + 15.506$

Die Korrektur der experimentellen Grössen $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ durch die Gleichung (208) bis (210) können nicht vernachlässigt werden. Für die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ z.B. beträgt $1/2 RT$ immerhin 1.2 kJ/Mol. Während dies bei normalen kinetischen Untersuchungen keine Rolle spielt und meistens $E_a = \Delta H^\ddagger$ gesetzt werden kann, ist dies bei der Interpretation der vergleichsmässig geringen Aktivierungsgrössen von Elektronenübertragungsreaktionen nicht mehr möglich.

Die berechneten Entropiewerte $\Delta S^\ddagger$ sind bereits in Tabelle 32 zusammen mit den experimentellen Werten $\Delta S^\ddagger$ dargestellt.

XI.8.1 Vergleich von experimentellen und berechneten

Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $R + S^+ \rightleftharpoons S^+ + R$

Im folgenden Abschnitt werden die mit der Marcus-Beziehung Gl.(206) errechneten Geschwindigkeitskonstanten k_{ber} mit den experimentellen Werten von k verglichen.

Die Berechnung erfolgte mit dem ellipsoiden Ansatz für die Reorganisationsenergie λ_0 (vgl. Tab.37).

In Tab.(40) sind die experimentellen und die berechneten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten gegenübergestellt.

Abb.(66) zeigt eine graphische Darstellung von $\log k_{ber}$ gegen $\log k$.

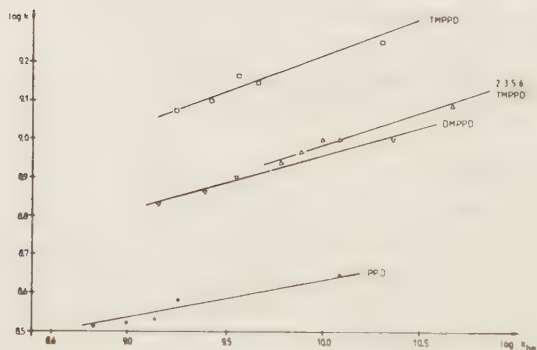


Abb. 66 Vergleich zwischen den experimentellen und den nach Gl.(203),(190)und (171) berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_{ber} .

Tab. 40 Experimentelle und berechnete Geschwindigkeitskonstanten des Elektronenaustauschs

Substanz	Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{ber}}, k \cdot 10^8 [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$									
	CH_3CN		DMF		CHCl_3		DME		DMSO	
	k_{ber}	k	k_{ber}	k	k_{ber}	k	k_{ber}	k	k_{ber}	k
PPD(I)	6.6	3.2	13.9	3.4	125.6	4.4	32.9		17.9	3.8
TMPPD(II)	17.4	11.7	36.5	14.4	205.6	17.8	72.1		45.4	13.9
DMPPD(IV)	14.2	6.7	35.1	7.7	229.1	9.3	72.8		43.9	
2,3,5,6-TMPPD (VI)	60.7	8.8	99.5	10.2	469.9	12.2	182.8		119.7	9.8
									79.1	9.4

Würden die nach der Marcus Theorie errechneten Werte für k mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen, so müssten die Proportionalitätsfaktor = 1 sein. In Wirklichkeit beträgt er 5,9 bis 9,8.

Die berechneten Werte für k liegen somit stets höher als die experimentellen Werte.

Da zwischen $\log k$ und dem Lösungsmittelterm $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ ein linearer Zusammenhang experimentell gefunden werden kann (vgl. Abschnitt XI.8.2), scheint die Marcustheorie die Molekülgrösse und den Reaktionsabstand falsch zu bewerten.

Es scheint im Übergangszustand eine andere Geometrie vorzuherrschen, sodaß die Reorganisationsenergie λ_0 nicht einfach additiv von den reziproken Molekülradien abhängt. (vgl. Gl. 187) Auch die Abhängigkeit vom Reaktionsabstand R müsste neu überdacht werden.

Aus den Experimenten kann geschlossen werden, daß der Molekülparameterterm $(1/a - 1/R)$ in der Marcus-Beziehung (187) ebenfalls vom Lösungsmittel abhängen muss.

XI.8.2. Die Ermittlung des Reaktionsabstandes R aus den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten

Legt man das ellipsoide Molekülmodell zugrunde, so ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstanten k folgender Ausdruck:

$$\log k = \log Z - \frac{(ne_0)^2}{2,3 \cdot 4 \pi \epsilon_0 RT} \left[\left(\frac{1}{\alpha} \right) F(\rho) - \frac{1}{R} \right] \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (216)$$

Die Auftragung des Logarithmus der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten $\log k$ gegen den Lösungsmittelparameter sollte eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich der Reaktionsabstand R erhalten lässt.

Die Abb.(67) zeigt die Auftragung für die verschiedenen untersuchten System. Die erhaltenen Reaktionsabstände sind in Tab.41 zusammengefasst.

Tab.41 Reaktionsabstände R ermittelt aus Gl.(216)

Substanz	R [pm]	$2 \sqrt{ab}$ [pm]
PPD(I)	420	750
TMPPD(II)	330	947
DMPPD(IV)	350	848
2,3,5,6-TMPPD (VI)	570	779

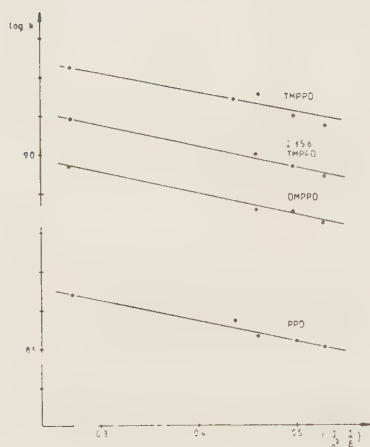


Abb. 67 Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des Elektronenaustausches $\log k$ vom Lösungsmittelterm $(1/n^2 - 1/\epsilon)$.

Abb.(67) zeigt deutlich, daß zwischen $\log k$ und den Lösungs-
mittelparameter $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ eine lineare Abhängigkeit besteht.
Dies ist eine direkte Folge der Marcus-Beziehung Gl.(216).
Mit diesen Untersuchungen ist erstmals für eine Reihe von Lösungs-
mittel gezeigt worden, daß die vorhergesagte lineare Abhängig-
keit der Geschwindigkeitskonstanten $\log k$ von $(1/n^2 - 1/\epsilon)$
gegeben ist.

Die Reorganisationsenergien λ_0 und demzufolge auch ΔG^* sollten
nach Marcus aber stärker von $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ abhängen als dies
experimentell gefunden wird.

So errechnet sich nach Gl.(203) die Reorganisationsenergie λ_0
für TMPPD in CH_3CN zu $\lambda_0 = 47.9 \text{ kJ/Mol}$. Mit diesem Wert
ergibt sich nach Gl.(171) eine Geschwindigkeitskonstante von
 $k = 1.7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dieser Wert ist durchaus mit dem experimentellen
Wert von $1.17 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ zu vergleichen. Für CH_3CN ist
der Lösungsmittelterm $(1/n^2 - 1/\epsilon) = 0.527$.

In Chloroform beträgt der Wert für $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ nur 0.270 und
somit wird die Reorganisationsenergie für TMPPD $\lambda_0 = 23.9 \text{ kJ/Mol}$.

In CHCl_3 müsste demnach die Geschwindigkeitskonstante einen
Wert von $k = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ annehmen. Experimentell findet
man aber nur einen Wert für k von $1.78 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Somit erhält die Gerade aus Abb.(67), die die Abhängigkeit
der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten $\log k$ von
 $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ darstellt, eine geringere Steigung, als dies nach
der Voraussage von Marcus der Fall wäre.

Daher sind auch die aus der Steigung von Abb.(67) heraus
ermittelten Reaktionsabstände R zu klein.

XI.8.3 Vergleich von gemessener und berechneter Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion $S^+ + T^{++} \rightleftharpoons T^{++} + S^+$

Am Beispiel des TMPPD(II) konnte auch der Elektronenaustausch des zweiten Reaktionsschrittes aus Gl.(142) gemessen werden.

Die Reaktion wurde in CH_3CN im Bereich des "langsamen Austausches" untersucht. Auf die besonderen experimentellen Schwierigkeit bei der Untersuchung dieser Reaktion wird hingewiesen. (vgl. XII.1.5; S. 255)

Diese Austauschreaktion fällt etwas aus den Rahmen bisheriger Untersuchungen heraus, da hier zwei verschieden stark positiv geladene Teilchen aufeinander treffen.

Daher muss der Arbeitsterm w^R in Gl.(176) berücksichtigt werden. Für w^R gilt:

$$w^R = \frac{z_1 z_2 e_o^2 N_L}{4\pi \epsilon_o \epsilon d} \cdot \left(\frac{1}{1 + \chi d} \right) \quad (217)$$

Die Grösse χ berücksichtigt die Debye-Hückel Korrektur:

$$\chi = \left(\frac{2 e_o^2 I \cdot N_L}{\epsilon_o \epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (218)$$

wobei

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (219)$$

ist.

Da I unter den Versuchsbedingungen jedoch unter 10^{-3} M lag, kann der Klammerausdruck in Gleichung(217) gleich eins gesetzt werden.

Benutzt man für den Reaktionsabstand d den Wert für Rotationsellipsoide ($d = \sqrt{ab} = 990$ pm), so erhält man für w^R einen Wert von 7.4 kJ/Mol.

Somit ergibt sich für die Marcus'sche Aktivierungsenergie ΔG^* unter Berücksichtigung des Arbeitsterms w^R

$$\Delta G^* = w^R + \frac{\lambda_0}{4} \quad (220)$$

ein Wert von 19.2 kJ/Mol.

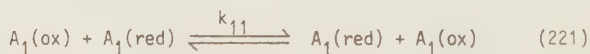
Aus der experimentellen Aktivierungsenergie E_a ergibt sich unter Berücksichtigung der Gleichungen 208 und 210 für ΔG^* 18.3 kJ/Mol.

Berücksichtigt man bei der Reaktion $S^+ + T^{++} \rightarrow T^{++} + S^+$ den Arbeitsterm w^R so lässt sich demnach die Verhältnismässig hohe experimentelle Aktivierungsenergie E_a erklären. Daraus folgt, daß die Umorientierungsenergie zwischen aromatischen und chinoiden System keine Rolle für die Aktivierungsenergie E_a spielt.

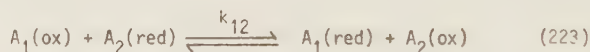
Mit dem System $TMPPD/TMPPD^+/TMPPD^{++}$ ist es damit erstmals gelungen ein zweistufiges organisches Redoxsystem zu untersuchen.

XI. 9 Anwendung der Marcustheorie auf gemischte Redoxprozesse

Die Marcustheorie ist nicht nur anwendbar auf Austauschreaktionen zwischen gleichen Molekülen, sondern auch auf gemischte Redoxprozesse. Sind die Geschwindigkeitskonstanten k_{11} und k_{22} von zwei Austauschreaktionen gemäss Gl.(221) und (222)



bekannt, so lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k_{12} der gemischten Redoxreaktion



nach Marcus folgendermassen darstellen:

$$k_{12} = \sqrt{k_{11} k_{22} K_{12} \gamma_{12}} \quad (224)$$

wobei K_{12} die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (223) darstellt.

Die Grösse γ_{12} ist gegeben durch

$$\ln \gamma_{12} = \frac{(\ln K_{12})^2}{4 \ln (k_{11} k_{22} / Z^2)} \quad (225)$$

Gl.(224) ist aber nur anwendbar, wenn sichergestellt ist, daß die einzelnen Austauschreaktionen nach Gl.(221) und (222) jeweils in Einelektronenschritten ablaufen.

Über die Oxidation von verschiedenen PPD-Derivaten mit verschiedenen Oxidationsmitteln liegen zahlreiche Untersuchungen vor²⁴⁷⁾. Die Oxidation von Paraphenylendiaminen (R) zu Semichinondiimin (S⁺) durch Fe(CN)₆³⁻ sowie die Oxidation von Semichinondiimin (S⁺) zu Chinondiimin (T²⁺) durch MnO₄⁻²⁴⁸⁾ können zur Überprüfung von Gl.(224) herangezogen werden.

Da alle diese Untersuchungen in Wasser vorgenommen wurden, ist es nötig die Austauschgeschwindigkeitskonstante k in diesem Medium zu kennen. Eine direkte Bestimmung von k ist in Wasser experimentell nicht möglich. Daher wurde k näherungsweise aus der Auftragung in Abb.(67) bestimmt. Für Wasser ist $(1/n^2 - 1/\epsilon) = 0.550$. Daraus ergeben sich Austauschgeschwindigkeitskonstanten k, die in den Tabellen (42) und (43) mit aufgenommen worden sind.

Die Austauschgeschwindigkeitskonstanten für die Systeme Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ und MnO₄⁻/MnO₄²⁻ sind aus der Literatur entnommen worden^{249,250)}.

Tab. 42 Vergleich der experimentellen und der berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Einelektronen-oxidation von TMPPD(II) mit Fe(CN)₆³⁻.



R	k ₁₁	k ₂₂	K ₁₂	12	k _{ber} [M ⁻¹ s ⁻¹]	k _{exp} [M ⁻¹ s ⁻¹]
TMPPD(II)	11.6 · 10 ⁸	--	10	0.948	2.8 · 10 ⁶	10 ⁵ ..10 ⁶
Fe(CN) ₆ ³⁻ / Fe(CN) ₆ ⁴⁻	--	7.4 · 10 ³				

Die Gleichgewichtskonstante K_3 hat Pluschke ^{242b)} in CH_3CN zu $9.3 \cdot 10^{10}$ bestimmt.

Damit ergibt sich nach Gl.(232) für die Geschwindigkeitskonstante k_3 ein Wert von $1.1 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Diese hohe Geschwindigkeitskonstante zeigt, dass die Synproportionierung zwischen P und T^{++} in CH_3CN sehr schnell erfolgt.

XII. Anhang

XII.1. Präparatives

XII.1.1 Darstellung von N,N-Diethylparaphenylendiaminperchlorat

Das Perchloratsalz von N,N-Diethylparaphenylendiamin (V) lässt sich mit der Methode nach Michaelis und Granick ⁶²⁾ nicht darstellen.

Die Abwandlung einer Methode von Franzen ⁶³⁾ war nötig, um das Salz darzustellen.

1 g der freien Base von N,N-Diethylparaphenylendiamin werden in 60 ml absoluten Ether gelöst. Die freie Base muss vorher unbedingt destilliert werden und soll eine leicht gelbliche Flüssigkeit darstellen.

Daneben wird eine Lösung aus 1 g wasserfreien AgClO_4 und 560 mg Jod in 200 ml Ether angesetzt. Das ausfallende AgJ wird abfiltriert.

Beide Lösungen werden zusammengegeben und mit einer Methanol/Trockeneismischung wird die Temperatur auf ca. -70°C eingestellt.

Die ausfallenden Kristalle werden abfiltriert und mit wenig eiskaltem Ethanol gewaschen.

Anhaftende Ethanolreste werden mit etwas absoluten Ether gewaschen und anschliessend wird unter Vacuum getrocknet.

XII.1.2 Darstellung N,N',N'-Tetretylparaphenylendiamin

Ein Gemisch aus 5 g der frisch destillierten freien Base von N,N-Diethylparaphenylendiamin und 0.075 Mol 50% Kalilauge wird auf einem kochendem Wasserbad erhitzt.

Innerhalb von 2 Stunden lässt man aus einem Tropftrichter

9.26 g frisch destilliertes Diethylsulfat zutropfen.

Das Gemisch wird danach noch 1 Stunde lang gerückflusst und nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Amin abfiltriert. Die wässrige Phase wird viermal ausgeethert und der Ether abgezogen.

Getrocknet wird die freie Base über Natriumsulfat.

Aus etherischer Lösung der freien Base lässt sich mit H_2SO_4 das schwefelsaure Salz ausfällen.

XII.1.3 Darstellung von 2,3,5,6-Tetrahalogenparaphenylendiamin

Ausgangssubstanz stellt in beiden Fällen (Cl,Br) die jeweilige 1,2,4,5-Tetrahalogenverbindung dar.

10.8 g 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol werden in einem Gemisch aus 100 g roter rauchender HNO_3 ($d=1.52 \text{ g/cm}^3$) und 100g Oleum 5 bis 6 Stunden lang im Rückfluss erhitzt.

Von der 1,2,4,5-Tetrabrombenzolverbindung müssen 25 g in einem Gemisch aus 170 ml roter rauchender HNO_3 ($d=1.52 \text{ g/cm}^3$) und 140 ml Oleum 4 Tage unter Rückfluss erhitzt werden.

Nach dem Erkalten werden die Gemische vorsichtig auf Eis gegeben und die ausfallenden Dinitroverbindungen anschliessend mit Wasser gewaschen. Umkristallisiert werden beide Verbindungen aus einem Ethanol/Benzol (Vol. 1:1)-Gemisch.

Schmelzpunkte: 2,3,5,6-Tetrachlordinitrobenzol: 232°C .

2,3,5,6-Tetrabromdinitrobenzol : 317°C .

Beide Verbindungen können durch eine Sn/HCl -Reduktion in die entsprechenden Paraphenylendiamine überführt werden.

Dazu werden 5 g der Dinitroverbindung in einem Gemisch aus 10 g Zinn und 50 ml konz. HCL in 150 ml Ethanol etwa eine Stunde unter Rückfluss erhitzt.

Nach der Erkalten wird mit Eiswasser und verdünnter NaOH gewaschen. Anhaftende Natronlauge wird mit Wasser entfernt. Schliesslich wird das weisse Produkt noch aus Toluol umkristallisiert.

Schmelzpunkte: 2,3,5,6-Tetrachlorparaphenylendiamin: 223°C

2,3,5,6-Tetrabromparaphenylendiamin : 255°C.

XII.1.4 Darstellung von 9,10-Diaminoanthracen

Die Darstellung von 9,10-Diaminoanthracen gelang mit einer Variante der Leuckart-Wallach Reaktion. ²⁵³⁾

20 g Anthrachinon werden mit 200 ml Formamid 4 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und gut mit Ethanol gewaschen. Die dunkelgelben Kristalle werden aus Formamid umkristallisiert und haben dann einen Schmelzpunkt von ca. 439°C.

10 g der so dargestellten Verbindung werden unter N₂ in eine Lösung von 40 g KOH in 100 ml Methanol eingetragen. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung, die eine Stunde lang zum Sieden erhitzt wird. Dabei scheiden sich rote Kristalle ab. Diese werde heiß filtriert und mit wenig Methanol gewaschen. Umkristallisiert wird das 9,10-Diaminoanthracen aus Methyl-ethylketon, wobei sich glänzend rote Blättchen abscheiden.

Schmelzpunkt: 9,10-Diaminoanthracen: 196°C (luftempfindlich).

Das UV-Spektrum von 9,10-Diaminoanthracen in CH₃CN ist in Abbildung (68) dargestellt.

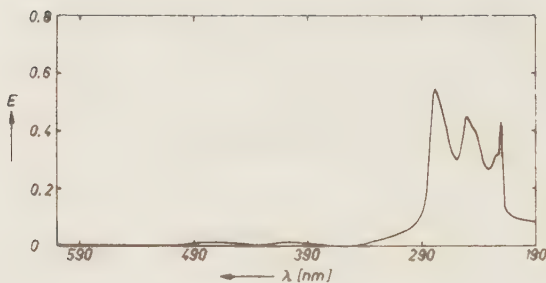


Abb. 68 Das UV-Spektrum von 9,10-Diaminoanthracen, aufgenommen in CH_3CN .

XII.1.5 Darstellung des Chinondiiminsalzes $\text{T}^{++}(\text{ClO}_4^-)_2$ von N,N,N',N'-Tetramethylparaphenylendiamin

Die Darstellung des Chinondiiminsalzes von TMPPD (II) erfolgte nach einer Methode von Hünig²⁵⁴⁾. Die Synthese erfordert sorgfältiges Arbeiten unter N_2 und wasserfreie Lösungsmittel. In einem Gemisch aus 30 ml wasserfreien Eisessig und 28 ml Acetanhydrid werden unter Rühren und Kühlen 9 ml 70% Perchlorsäure gegeben. Wenn die Mischung auf 35°C abgekühlt ist, löst man darin 1,75 g getrocknetes $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Nach dem Auflösen des Salzes filtriert man in das völlig trockene Reaktionsgefäß und lässt unter Rühren eine Lösung von 10 mmol des frisch sublimierten TMPPD(II) in 10 ml Eisessig zutropfen. Die an der Eintropfstelle auftretende bläuliche Farbe des Semichinondiimins verschwindet rasch durch Weiteroxidation zum Chinondiimin.

Nach einiger Zeit fällt das Chinondiimin in feinkristalliner Form aus, wird abgesaugt und mit wasserfreien Eisessig (Eisessig vorher kochen mit Acetanhydrid) gewaschen.

Der anhaftende Eisessig wird mit wasserfreien CHCl_3 fortgewaschen. Getrocknet wird im Vacuum.

Die Chinondiimindiperchloratsalze sind farblose bis leicht gelbliche, hygroscopische Salze, die sich an Luft in wenigen Minuten verfärben.

In wasserfreien, gut gereinigtem Acetonitril lösen sich die Salze unersetzt leicht auf.

Jede Verunreinigung ist sofort an der auftretenden blauen Semichinondiiminfarbe zu erkennen.

XII.2 Apparatives

XII.2.1 Der Mikrowellenvorverstärker

Beim derzeitigen Stand der Elektronik ist es schwierig die Empfindlichkeit eines ESR-Spektrometers auf der Verstärkerseite noch wesentlich zu erhöhen.

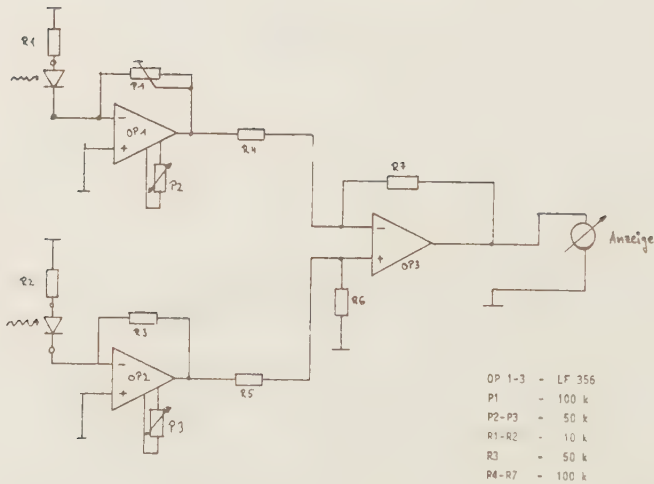
Seit kurzem besteht aber die Möglichkeit, die vom Resonator reflektierten Mikrowellen vorzuverstärken. Dazu sind spezielle GaAs-FET-Verstärker notwendig.

Der Mikrowellenvorverstärker der Fa. Narda (Typ N6244S-65 (Frequenzbereich 8.5-9.6 GHz) wurde vor der Mikrowellendiode installiert.

Bei Mikrowellenleistungen bis zu 10 mW wird eine Verbesserung des Empfindlichkeit um den Faktor 2 erzielt.

Das Eingangssignal in den AFC-Verstärker wurde durch einen Spannungsteiler auf 1/6 abgeschwächt. Dies ist nötig, da sonst der AFC-Verstärker völlig übersteuert wird und eine automatische Frequenzkontrolle dann unmöglich ist.

XII.2.2 Der Photometerdifferenzverstärker

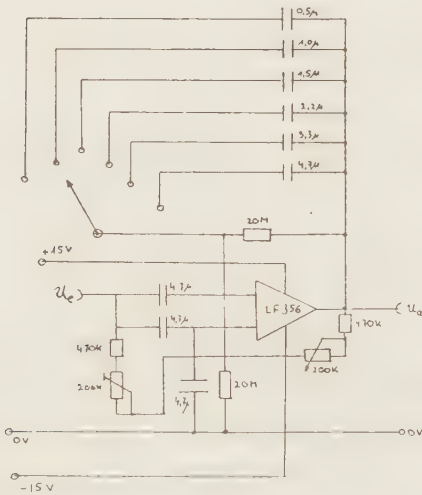


Schaltplan des Photometerverstärkers für die optische Messanordnung am Hohlraumresonator.

XII.2.3 Differenziereinheit zur Darstellung höherer Ableitungen von ESR-Spektren

Der Ausgang des Spektrometers wurde direkt mit der Differenziereinheit verbunden.

Die Ausgangsspannung U_a der Differenziereinheit wurde direkt dem ESR-Schreiber zugeführt.



Schaltplan der Differenziereinheit

XII.2.4 Lineare Regressionsanalyse

Zur Berechnung der "besten Geraden" durch eine Reihe von Messpunkten wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate benutzt.

Die Konstanten a und b einer Regressions-Geraden

$$y = a + b x$$

lassen sich nach folgender Formel bestimmen:

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

$\bar{x}$ und $\bar{y}$ sind die Mittelwerte aller x - und y -Werte, die nach der Formel

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$$

berechnet werden.

Der Standardfehler s ist ein Maß für die Abweichung der ursprünglichen y -Werte von der Regressionsgeraden

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n y_i^2 - a \sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n - 2}}$$

Der Korrelationskoeffizient r ist ein relatives Maß für die Güte der Anpassung der Daten an die Gerade

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)}{\sqrt{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \cdot \sqrt{n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2}}$$

$r = 0$ keine Korrelation

$r = 1$ perfekte Korrelation

XIII. Zusammenfassung

Es wurden die ESR-Kopplungskonstanten verschiedener PPD-Derivate bestimmt. Bei den unsymmetrisch substituierten Paraphenylendiaminen war dies nur durch eine gezielte Deuterierung möglich.

Die Stickstoffkopplungskonstanten steigen dabei mit zunehmenden +i -Effekt des Substituenten deutlich an.

Mit Hilfe verschiedener MO-Verfahren wurden die Spindichten errechnet und über die McConnell und die Karplus-Fraenkel-Beziehung die einzelnen Spinpolarisationsparameter Q^N , $Q_{NH_2}^H$ und $Q_{NR_2}^H$ bestimmt.

Die Werte für die Spinpolarisationsparameter liegen im Rahmen des üblichen Wertebereiches für andere Substanzklassen.

Mit der Kenntnis der Spinpolarisationsparameter für Paraphenylendiamine war es möglich, direkt aus den ESR-Kopplungskonstanten die jeweiligen Spindichten zu erhalten.

Die Kenntnis der Spindichten wiederum ermöglichte es die verschiedenen Störparameter der einzelnen Aminofunktionen zu bestimmen und somit vollständige MO-Berechnungen durchzuführen.

Im einzelnen wurden die Störparameter h_N für folgende Aminofunktionen bestimmt: $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$ und $-NEt_2$.

Die Werte 1.26, 0.99 und 0.88 für die Störparameter h_N spiegeln deutlich den zunehmenden +i -Effekt der Gruppierungen wieder.

Die Ergebnisse der MO-Berechnungen zeigen befriedigende Korrelationen mit folgenden Molekülgrößen:

- Standardpotential
- Ionisierungspotential
- C-N Valenzschwingung
- pK-Werte der PPD-Derivate

Mit den aufgezeigten Korrelationen konnte gezeigt werden, dass die aus ESR-Daten abgeleiteten Störparameter eine grosse Allgemeingültigkeit haben und nicht nur die ESR-Messergebnisse befriedigend erklären.

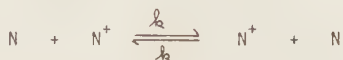
Ein Vergleich von aufwendigeren Spindichteberechnungen (MNDO/2) gegenüber der modifizierten HMO-POL-2 Methode zeigte deutlich, dass die POL-2 Methode durchaus in der Lage ist für die Berechnung von Spindichten befriedigende Ergebnisse zu liefern.

Die temperaturabhängigen Dimerisierungsgleichgewichte einzelner PPD-Derivate und gemischter Dimerer wurden untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wurden die Dimerisierungsenthalpien ΔH_{Dim} bestimmt. Aus der Kenntnis der Spindichten heraus konnte die geometrische Struktur des Dimeren abgeleitet werden.

Ebenfalls aus der Kenntnis der Spindichten konnte für die alkalische Deaminierung verschiedener PPD-Derivate gezeigt werden, dass diese Reaktion sowohl ladungs- als auch orbital-kontrolliert ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Elektronenaustauschreaktionen zwischen Paraphenylendiaminen, Semichinondiimin und Chinondiimin bestimmt.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Elektronenübertragungsreaktionen



wurden in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten liegen im Bereich von $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und sind somit deutlich von den diffusionskontrollierten Reaktionen ($10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) entfernt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurden die Aktivierungsenergien und die Aktivierungsentropien bestimmt. Die Aktivierungsenergien liegen in einem Bereich von 5.6 bis 20.8 kJ/Mol. Die Aktivierungsentropien sind negativ, was auf einen höheren Ordnungsgrad des Übergangszustandes hinweist und liegen alle im gleichen Bereich um -45 J/Mol grd.

Diese Aktivierungsgrößen wurden verglichen mit denen der Elektronenübertragungstheorie nach R. A. Marcus.

Die für den Elektronenübertritt nötige Reorganisationsenergie der Solvathülle wurde mit drei Modellen berechnet. Mit dem sphärischen, dem Dreisphären- und einem rotationsellipsoiden Modellansatz wurde jeweils die innere Reorganisationsenergie berechnet. Die Werte aus dem rotationsellipsoiden Modell kamen den experimentellen Werten am nächsten.

Nach dem Ansatz von Marcus lässt sich die Aktivierungsentropie allein aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und der Brechzahl des Lösungsmittels ableiten.

Diese berechneten Werte liegen deutlich unter den experimentell bestimmten Werten für ΔS^* .

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zeigte den von Marcus vorhergesagten Verlauf. Der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $\log k$ war für verschiedene Lösungsmittel direkt proportional zu $(1/n^2 - 1/\epsilon)$.

Allerdings ergeben sich für den Reaktionsabstand R der reagierenden Moleküle etwas zu kleine Werte, sodass die Geometrie des Übergangszustandes nicht den Marcus'schen Vorstellungen zu entsprechen scheint.

Bei Elektronenübertragungsreaktionen zwischen einem neutralem Molekül und einem geladenem Radikalkation spielen die Arbeiten zur Näherung der Reaktanden und zur Entfernung der Produkte keine grosse Rolle.

Dies wird völlig anders, wenn der Elektronenaustausch zwischen einem einfach geladenen Semichinondiimin und einem doppelt geladenen Chinondiimin erfolgt. Diese Geschwindigkeitskonstante und die Aktivierungsgrössen dieser Reaktion lassen sich unter Einbeziehung der Coulombschen Abstossung der Reaktanden befriedigend erklären.

Schliesslich wurde die Marcus'sche Voraussage über gemischte Redoxreaktionen an mehreren gemischten organisch-anorganisch Redoxsystemen überprüft. So lässt sich die Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Paraphenyldiaminderivaten mit Fe(CN)_6^{3-} recht gut aus den einzelnen Austauschgeschwindigkeitskonstanten erklären. Ebenso lässt sich die Geschwindigkeit der Oxidation von Semichinondiimin (TMPPD) zum Chinondiimin durch MnO_4^- erklären.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Marcus Theorie durchaus in der Lage ist auch rein organische Redoxreaktionen befriedigend zu erklären.

Eine Verbesserung der Theorie der organischen Elektroenüber-

tragungreaktionen müsste beim Reaktionsabstand im Übergangszustand ansetzen, wie diese Arbeit deutlich macht.

Literaturverzeichnis

- 1) C. Wurster und R. Sendtner, Ber. Dtsch. Chem. Ges.
12,1803 (1879).
- 2) E. Weitz und K. Fischer, Angew. Chem. 38,1100 (1925).
- 3) T. H. James (ed.) "The Theory of the Photographic Process",
Kap. 11, New York/London 1977.
- 4) J. Eggers, Z. Elektrochem. 60,987 (1956).
- 5) a L. K. J. Tong und M. C. Glesmann, J. Am. Chem. Soc.
78,5827 (1956).
b L. K. J. Tong und C. A. Bishop, Photogr. Sci. Eng.
8,319,326 (1964).
c L. K. J. Tong, K. Liang und W. R. Puby, J. Elektroanal.
Chem. 13,245 (1967).
- 6) B. N. Ames, H. O. Kamman und E. Yamasaki, Proc. Nat. Acad.
Sci. USA 72,2423 (1975).
- 7) G. Rajka und S. Blohm, Acta Dermatol. Venereol.
50,51 (1970).
- 8) a U. Nickel, E. Haase und W. Jaenicke, Ber. Bunsenges. Phys.
Chem. 81,849 (1977).
b U. Nickel, M. Borchardt, M. P. Bapat und W. Jaenicke,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83,877 (1979).
c U. Nickel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85,266 (1981).
- 9) a L. Michaelis, S. Granick und M. P. Schubert, J. Am. Chem.
Soc. 61,1981 (1939).
b L. Michaelis und E. S. Hill, J. Am. Chem. Soc.
55,1481 (1933).
c L. Michaelis und S. Granick, J. Am. Chem. Soc.
65,1747 (1943).

- 10) a K. Deichert und S. Hünig, Angew. Chem. 90,927 (1978).
b S. Hünig, Liebig Ann. Chem. 676,32 (1964).
c S. Hünig in "Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique 278,279 (1978).
d Ch. Rüchardt, Angew. Chem. 82,845 (1970).
- 11) L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi und H. G. Viehe, Angew. Chem. 90,741 (1978).
- 12) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek, Angew. Chem. 91,982 (1979).
- 13) a H. Möckel, J. Yuen und L. Kewan, J. Phys. Chem. 77,3036 (1973).
b J. W. Eastman, G. Engelsma und M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. 84,1339 (1962).
c A. K. Pskunov, N. V. Vereïn, V. G. Vasil'ev und V. P. Glushkova, Russ. J. Phys. Chem. 44,638 (1970).
- 14) I. Isenberg und S. L. Baird, J. Am. Chem. Soc. 84,3803 (1962).
- 15) a H. J. Monkhorst und J. Kommandeur, J. Chem. Phys. 47,391 (1967).
b H. J. Monkhorst, G. T. Pott und J. Kommandeur, J. Chem. Phys. 47,401 (1967).
- 16) a K. H. Hausser, Mol. Phys. 7,195 (1963).
b K. H. Hausser, Naturwissenschaften 47,152 (1960).
c S. I. Weissman, J. Chem. Phys. 21,2227 (1953).
d I. R. Tuttle, J. Chem. Phys. 30,331 (1959).
- 17) B. M. Latta und R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 89,5127 (1967).
a T. Yao und S. Musha, Chemistry Lett. 939 (1974).
- 18) a R. L. Ward und S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc. 76,3612 (1954).

- 19) R. A. Marcus, Annu. Rev. Phys. Chem. 15,155 (1964).
- 20) W. J. Albery, Annu. Rev. Phys. Chem. 31,227 (1980).
a R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov und T. A. Marsagishvili,
Electrochim. Acta 25,1 (1980).
- 21) J. E. Wertz und J. R. Bolton, "Electron Spin Resonance,
Elementary Theory and Practical Applications", McGraw-Hill,
New York 1972.
- 22) H. M. McConnell und D. B. Chesnut, J. Chem. Phys. 28,107 (1958).
- 23) H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 24,764 (1956).
- 24) F. Gerson, "Hochauflösende ESR-Spektroskopie", Verlag Chemie,
Weinheim 1967.
- 25) E. W. Stone und A. H. Maki, J. Chem. Phys. 39,1635 (1963).
- 26) G. Stiegler, Zulassungsarbeit, Erlangen 1978.
- 27) K. Scheffler und H. B. Stegmann, "Elektronenspinresonanz"
Springer Verlag, Berlin 1970, S.63.
- 28) F. Schneider und M. Plato, "Elektronenspinresonanz,
Experimentelle Technik" K. Thieme Verlag, München 1971,S.27.
- 29) L. A. Bljumenfeld, W. W. Wojewodski und A. G. Semjonow,
"Die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz
in der Chemie" Akademische Verlagsanstalt,Frankfurt 1960.
S.111.
- 30) a I. B. Goldberg, J. Magn. Res. 32,233 (1978).
b D. C. Warren und J. M. Fitzgerald, Anal. Chem. 49,250 (1977).
c I. B. Goldberg, H. R. Crowe und P. S. Carpenter II,
J. Magn. Res. 18,84 (1975).
- 31) S. J. Ward, J. Sci. Instrum. 42,769 (1965).
- 32) C. P. Poole Jr. "Electron Spin Resonance, Comprehensive
Treatise on Experimental Techniques" Wiley and Sons,
New York 1967. S.775.

- 33) J. H. VanVleck, Phys. Rev. 74,1148 (1948).
- 34) G. E. Pake und E. M. Purcell, Phys. Rev. 74,1148 (1948)
- 35) R. Chang und C. S. Johnson Jr., J. Chem. Phys. 46,2314 (1967).
- 36) K. Halbach, Phys. Rev. 119,1230 (1960).
- 37) H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 24,764 (1955).
- 38) E. Heilbronner und H. Bock "Das HMO-Modell und seine Anwendung" Band 1, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 39) A. D. McLachlan, Mol. Phys. 3,233 (1960).
- 40) R. Pariser und R. G. Parr, J. Chem. Phys. 21,466 (1953)
- 41) A. D. McLachlan, Mol. Phys. 1,234 (1958).
- 42) H. C. Heller und H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 32,1535 (1960)
- 43) M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. 277 (1959).
- 44) E. W. Stone und A. H. Maki, J. Chem. Phys. 37,1326 (1962).
- 45) T. M. Kinney und D. H. Geske, J. Amer. Chem. Soc. 89,2806 (1967).
- 46) M. Karplus und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 35,1312 (1961).
- 47)a N. M. Atherton, F. Gerson und J. N. Murrel, Mol. Phys. 5,509 (1962).
 b J. C. M. Henning, J. Chem. Phys. 44,2139 (1966).
 c J. C. M. Henning und C. de Waard, Phys. Lett. 3,139 (1962).
- 48) K. D. Sales "The Theors of Isotropic Hyperfine Splitting Constants of Organic Free Radicals" in "Advances in Free Radical Chemistry III", Spotiswoode, Ballantyne & Co., Ltd., London und Colchester 1968.
- 49) T. Rakowsky Und J. K. Dohrmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83,495 (1979).
- 50) A. Streitwieser "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley and Sons, New York (1961).

- 51) G. H. Wagnière "Elementary Molecular Orbital Theory and Semiempirical Methods", Springer Verlag, Berlin 1976.
- 52) a A. D. McLachlan, Mol. Phys. 2,271 (1959).
b A. D. McLachlan, Mol. Phys. 4,49 (1961).
- 53) a C. L. Honeybourne, Mol. Phys. 21,1057 (1971).
b C. L. Honeybourne, Tetrahedron Lett. 52,4927 (1971).
c C. L. Honeybourne, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7,1121 (1971).
- 54) P. Devolder, Theo. Chim. Acta (Berl.) 39,277 (1975).
- 55) J. Rosenthal, Rev. Sci. Instrum. 37,381 (1965).
- 56) R. J. Faber und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 47,2462 (1967).
- 57) Varian, EPR-Operating Techniques.
- 58) R. D. Pataiczak und M. T. Jones, J. Chem. Phys. 56,3898 (1972).
- 59) L. G. Stoodley, J. Electron. Control 14,531 (1963).
- 60) G. Grampp und C. A. Schiller, Anal. Chem. 53,560 (1981).
- 61) H. Erhard, Dissertation Erlangen 1975.
- 62) L. Michaelis, Che. Reviews 16,243 (1935).
- 63) V. Franzen, Chem. Ber. 88,1697 (1955).
- 64) E. Uhlig und D. Herrmann, Z. Chem. 4,463 (1968).
- 65) Organikum, 10.Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971, S.441
- 66.) S. Hünig und P. Richters, Chem. Ber. 91,442 (1958).
- 67) K. Möbius, Zt. Angew. Phys. 27,534 (1964).
- 68) Broschüre der Fa. Merck "Trocknen im Labor", Darmstadt.
- 69) H. Kieselee, Anal. Chem. 52,2230 (1980).
- 70) H. Bock und W. Kaim, Chem. Ber. 111,3552 (1978).

- 71) M. T. Melchior und A. H. Maki, J. Chem. Phys. 34,471 (1961)
- 72) S. I. Weissman, J. Townsend, D. E. Paul und G. E. Pake
J. Chem. Phys. 21,2227 (1953).
- 73) T. L. Chu, G. E. Pake, D. E. Paul, J. Townsend und
S. I. Weissman, J. Phys. Chem. 57,504 (1953).
- 74) D. Lipkin, D. E. Paul, J. Townsend und S. I. Weissman,
Science 117,534 (1953).
- 75) J. E. Wertz und J. P. Bolton, "Electron Spin Resonance,
Elementary Theory and Practical Applications", McGraw-
Hill, New York 1972, S.466.
- 76) K. H. Hausser, Mol. Phys. 7,195 (1963).
- 77) M. M. Atherton, E. J. Land und G. Porter, Trans. Faraday
Soc. 59,818 (1963).
- 78) S. I. Weissman, J. Chem. Phys. 22,1135 (1954).
- 79) A. D. McLachlan, Mol. Phys. 1,234 (1968).
- 80) B. M. Latta und R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc. 89,5172 (1967).
- 81) T. Yao und S. Musha, Chemistry Lett. 939 (1974).
- 82) Simulation mit Basicprogramm am Microcomputer
- 83) P. Pluschke, Dissertation Erlangen 1981
- 84) T. Kitagawa, T. Layloff und P. N. Adams, Anal. Chem. 36,925
(1964).
- 85) P. Smetjtek, J. Honzl und V. Metalová, Coll. Czech. Chem.
Comm. 30,3875 (1965).
- 86) M. I. Truchin, Leningradskij institut jadernoj fiziki im
B. P. Konstantinova Nr. 273,2 (1976). (Übersetzung der
Technischen Informationsbibliothek Hannover)
- 87) R. D. Allendorfer und P. H. Pieger, J. Amer. Chem. Soc.
88,3711 (1966).
- 88) A. T. Bullock und C. B. Howard, J. Magn. Res. 25,47 (1977).
- 89) J. F. Bolton und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 40,3307 (1964).
- 90) B. Schiedt, J. Pract. Chem. 157,203 (1941).
- 91) G. Vincow in "Radical Ions" ed. by Kaiser und Kevan,
Interscience Publisher, Wiley and Sons, New York 1968.

- 92) a N.Atherton "Electron Spin Resonance", Wiley and Sons,
London 1973.
b W. Gordy "Theory and Applications of Electron Spin
Resonance", Techniques of Chemistry, Vol. XV, Ed. W. West,
Wiley and Sons, New York 1980.
- 93) a W. W. Robertson und F. A. Matsen, J. Amer. Chem. Soc.
72,5252 (1950).
b R. Bersohn, J. Chem. Phys. 22,2078 (1954).
- 94) a T. P. Tuttle, J. Amer. Chem. Soc. 84,2839 (1962).
b J. R. Bolton, A. Carrington, A. Forman und L. E. Orgel,
Mol. Phys. 5,43 (1962).
c F. Gerson, B. Weidemann und E. Heilbronner, Helv. Chim.
Acta 47,1951 (1964).
- 95) a J. P. Colpa und E. de Boer, Phys. Lett. 5,225 (1963).
b J. P. Colpa und E. De Boer, Mol. Phys. 7,333 (1964).
- 96) I. C. Lewis und L. S. Singer, J. Chem. Phys. 43,2712 (1965).
- 97) A. T. Bullock und C. B. Howard, J. Chem. Soc. Faraday II,
71,1008 (1975).
- 98) H. Zeldes und R. Livingston, J. Phys. Chem. 76,3348 (1972).
- 99) a A. Carrington, P. F. Todd und J. Das Santos-Veiga,
Mol. Phys. 6,101 (1963).
- 100) B. L. Barton und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 41,695 (1964).
- 101) J. C. M. Henning und C. de Waard, J. Chem. Phys. 35,2258
(1961).
- 102) P. L. Ward, J. Amer. Chem. Soc. 83,3623 (1961).
- 103) P. L. Ward, J. Amer. Chem. Soc. 84,332 (1962).
- 104) J. P. Bolton, A. Carrington und J. Das Santos-Veiga,
Mol. Phys. 5,466 (1962).
- 105) C. A. Dowell und K. F. Paulus, Mol. Phys. 7,541 (1964).
- 106) E. T. Strom, G. A. Pussell und R. Konaka, J. Chem. Phys.
42,2033 (1965).
- 107) J. O. Adams, S. W. Nicksic und J. P. Thomas, J. Chem. Phys.
45,654 (1966).
- 108) P. T. Cottrell Und P. H. Pieper, Mol. Phys. 12,149 (1967).

- 109) L. W. T. Dixon, P. M. Hoyle und D. Murphy, J. Chem. Soc. Faraday II, 2027 (1978).
- 110) P. Smith, R. D. Stevens und R. A. Kaba, J. Phys. Chem. 75, 2048 (1971).
- 111) vgl. 85)
- 112) E. W. Stone A. H. Maki, J. Chem. Phys. 39, 1635 (1963).
- 113) A. Carrington und J. dos Santos-Veiga, Mol. Phys. 5, 21 (1962).
- 114) vgl. 103)
- 115) D. H. Geske und G. R. Padmanabhan, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1651 (1965).
- 116) B. L. Barton und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 41, 1455 (1964).
- 117) C. L. Talcott und R. J. Myers, Mol. Phys. 12, 549 (1967).
- 118) R. Poupko und B. L. Silver, J. Amer. Chem. Soc. 93, 575 (1971).
- 119) T. Cole, J. Chem. Phys. 35, 1169 (1961).
- 120) C. S. Johnson Jr. und H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 39, 58 (1963).
- 122) A. J. Stone und A. Carrington, Trans. Faraday Soc. 61, 2593 (1963).
- 121) vgl. 97)
- 123) M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Amer. Soc. 99, 4899, 4907 (1977).
- 124) a) J. L. de Boer und A. Vos und K. Huml, Acta Cryst. B24, 542 (1968).
 b) J. Tanaka und N. Sakabe, Acta Crst. B24, 1345 (1968).
- 125) a) G. J. Hoijtink und van Schooten, Rec. Trav. Chim. 71, 1089 (1952).
 b) A. Maccoll, Nature 163, 178 (1949).
 c) L. E. Lyons, Nature 166, 193 (1950).
- 126) T. Koopmans, Physica 1, 104 (1933).
- 127) a) N. Knöpfel, Th. Olbricht und A. Schweig, Chem. in uns Zeit 5, 65 (1971)
 b) D. W. Turner "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley & Sons, New York 1970.
 c) A. D. Baker und D. Betteridge "Photoelectron Spectroscopy", Pergamon Press, Oxford 1972.

- 128) H. Bock und P. Mollère, J. Chem. Educ. 51,506 (1974).
- 129) P. Pluschke, private Mitteilung
- 130) H. Volkmann "Handbuch der Infrarot-Spektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim 1972, S.350.
- 131) K. Kimura, H. Yamada und H. Tsubomura, J. Chem Phys. 48,440 (1968).
- 132) K. H. Hausser, Z. Naturforsch. 11a,20 (1956).
- 133) K. H. Hausser und J. N. Murrell, J. Chem. Phys. 27,500 (1957).
- 134) K. Uemura, S. Nakayama, S. Seo, K. Suzuki und Y. Ooshika, Bull. Chem. Soc. Jap. 39,1348 (1966).
- 135) H. J. Monhorst und J. Kommandeur, J. Chem. Phys. 47,391 (1967).
- 136) R. Chang, J. Phys. Chem. 74,2029 (1970).
- 137) M. Itoh, J. Amer. Chem. Soc. 92,886 (1970).
- 138) P. H. Boyd und W. D. Phillips, J. Chem. Phys. 43,2927 (1965).
- 139) N. Hirota und S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2538 (1967).
- 140) M. Ttoh und E. M. Kosoner, J. Amer. Chem. Soc. 89,3655 (1967).
- 141) A. Kawamori, A. Honda, N. Joo, K. Suzuki und Y. Ooshika, J. Chem. Phys. 44,4363 (1966).
- 142) D. J. E. Ingram "Free Radicals", Butterworth, London 1958.
- 143) F. Schneider und M. Plato "Elektronenspinresonanz", K. Thiemig Verlag, München 1971, S.161.
- 144) J. H. Fuhrop, P. Wasser, D. Riesner und D. Mauzerall, J. Amer. Chem. Soc. 94,7997 (1972).
- 145) N. D. Epitotis, J. Amer. Chem. Soc. 95,3188 (1973).
- 146) F. B. Kaufman, J. Amer. Chem. Soc. 98,5339 (1976).
- 147) Z. G. Soos, Ann. Rev. Phys. Chem. 25,121 (1974).
- 148) R. P. Shibaera und L. O. Atormyan, J. Struct. Chem. 13,546 (1972).
- 149) R. Gleiter, E. Schmidt, D. O. Cowan und J. P. Ferraris, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2,207 (1973).

- 150) C. E. Klotz, P. N. Compton und V. F. Paaen, J. Chem. Phys. 60,1177 (1974).
- 151) J. Tanaka und M. Mizuno, Bull. Chem. Soc. Jap. 42,1841 (1969).
- 152) Y. Oohashi und T. Sakata, Bull. Soc. Chem. Jap. 46,765 (1973).
- 153) J. Tanaka und N. Sakabe, Acta Cryst. B24,1345 (1968).
- 154) P. Kuhn, F. Zumstein, Ber. 59B,488 (1920).
- 155) vgl. 8a.
- 156) G. Loos, Dissertation Erlangen 1975.
- 157) L. K. J. Tong, M. C. Glesmann, Photogr. Sci. Eng. 6,319 (1964).
- 158) vgl. 8b.
- 159) L. K. J. Tong und R. C. Baetzold, J. Amer. Chem. Soc. 93,1347 (1971).
- 160) W. M. Clark, B. Cohen und H. D. Gibbs, Publ. Health Repts. Suppl. 54, (1920).
- 161) W. E. Lee und E. R. Brown "The Theory of the Photographic Process" Ed. T. H. James, New York 1977
- 162) Eggers, Z. Elektrochem. 60,987 (1956).
- 163) W. W. Willi, Z. Phys. Chem. N.F. 27,233 (1961).
- 164) P. Pluschke, Diplomarbeit Erlangen 1976.
- 165) A. W. Willi und W. Meier, Helv. Chim. Acta 39,318 (1956).
- 166) D. Lelievre, A. Henriot und V. Plichon, J. Electroanal. Chem. 78,281 (1977).
- 167) F. Möllers und R. Memming, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77,879 (1973).
- 168) K. Fukui, T. Yonezawa und C. Nagata, J. Chem. Phys. 27,1247 (1957).
- 169) K. Fukui, T. Yonezawa und C. Nagata, J. Chem. Phys. 31,550 (1959).
- 170) R. D. Brown, J. Chem. Soc. 2232 (1959).
- 171) S. Nagakura und J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jap. 32,734 (1959).

- 172) a J. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 85,1628 (1963).
b J. Miller und K. W. Wong, J. Amer. Chem. Soc. 87,5454 (1965).
- 173) F. Mark in "Symmetrieregeln für chemische Reaktionen"
5. Sommerschule für Theoretische Chemie, Graz 1980.
- 174) I. Fleming "Grenzorbitale und Reaktionen organischer
Verbindungen" Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 175) R. L. Ward und S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc. 79,
2086 (1957)
- 176) S. I. Weissman, Z. Elektrochem. 64,47 (1960).
- 177) P. A. Malachuk, T. A. Miller, T. Layloff und R. N. Adams,
Exch. React. Proc. Symp. 151 (1965).
- 178) N. Hirota, R. Carraway und W. Schock, J. Amer. Chem. Soc.
90,3611 (1968).
- 179) P. J. Zandstra und S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc.
84,4408 (1962).
- 180) C. R. Bruce, R. E. Norberg und S. I. Weissman, J. Chem.
Phys. 24,473 (1956).
- 181) C. S. Johnson Jr., J. Chem. Phys. 39,2111 (1963).
- 182) A. D. Britt, J. Chem. Phys. 41,3069 (1964).
- 183) N. Hirota, R. Darraway und W. Schock, J. Amer. Chem. Soc.
90,3611 (1968).
- 184) G. Moshuk, H. D. Connor und M. Szwarc, J. Phys. Chem.
76,1734 (1972).
- 185) A. E. J. Forno, M. E. Peover und R. Wilson, Trans.
Farad. Soc. 1322 (1970).
- 186) W. L. Reynolds, J. Amer. Chem. Soc. 67,2866 (1963).
- 187) D. Meisel und P. W. Fessenden, J. Amer. Chem. Soc. 98,
7505 (1976).
- 188) M. E. Peover und J. S. Powell, J. Electroanal. Chem.
20,427 (1969).
- 189) R. Chang und C. S. Johnson Jr., J. Chem. Phys. 46,2314 (1967).
- 190) T. Layloff, T. A. Miller, R. N. Adams, H. Fah, A. Horsefield
und W. Proctor, Nature 205,382 (1965).
- 191) R. F. Adams, T. L. Staples und M. Szwarc, Chem. Phys. Lett.
5,474 (1970).

- 192) G. L. Malinoski und W. H. Bruning, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5063 (1967).
- 193) N. Haran, Z. Luz und P. Shporer, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4788 (1974).
- 194) C. S. Johnson Jr., "Advances in Magnetic Resonance", Academic Press, Inc. New York 1963, Vol. 1, S. 33.
- 195) K. Suga, A. Aoyagui, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 755 (1973).
- 196) B. A. Kowert, L. Marcoux und A. J. Bard, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5538 (1972).
- 197) S. P. Sorensen und W. H. Bruning, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2445 (1973).
- 198) S. P. Sorensen und W. H. Bruning, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6352 (1972).
- 199) J. W. Lown, Proc. Chem. Soc. London, 283 (1963).
- 200) C. S. Johnson Jr. und J. B. Holz, J. Chem. Phys. 50, 4420 (1969).
- 201) C. Corvaja und G. Giacometti, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2736 (1964).
- 202) R. W. Fessenden und S. Gawa, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3591 (1964).
- 203) G. Vincow, M. L. Morrell, W. V. Volland, H. J. Dauben Jr. und F. R. Hunter, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3527 (1965).
- 204) D. M. Schrader und M. Karplus, J. Chem. Phys. 40, 1593 (1964).
- 205) R. E. Moss, Mol. Phys. 10, 339, 501 (1965).
- 206) H. Fischer und H. Hefter, Z. Naturforsch. 23a, 1763 (1968).
- 207) H. S. Gutowsky, D. M. McCall und C. P. Slichter, J. Chem. Phys. 21, 279 (1953).
- 208) H. M. McConnell und S. B. Berger, J. Chem. Phys. 27, 230 (1957).
- 209) R. Chang, J. Chem. Educ. 47, 563 (1970).
- 210) K. S. Chen und N. Hirota in "Techniques of Chemistry", Vol. VI, Ed. A. Weissberger

- 211) A. Carrington, Mol. Phys. 5,425 (1962).
- 212) L. H. Piette und W. D. Anderson, J. Chem. Phys. 30,899 (1959).
- 213) a J. Kaplan, J. Chem. Phys. 28,278 (1958).
- b J. Kaplan, J. Chem. Phys. 29,462 (1959)
- 214) S. Alexander, J. Chem. Phys. 29,462 (1959).
- 215) G. Stiegler, Dissertation in Vorbereitung.
- 216) K. Suga, S. Ishikawa und S. Aoyagui, Bull. Soc. Chem. Jap. 46,808 (1973).
- 217) vgl. 32) S.398.
- 218) P. Pluschke, private Mitteilung.
- 219) P. Debye, Trans. Elektrochem. Soc. 82, 265 (1942).
- 220) a R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 24,966 (1956).
- b R. A. Marcus, J. Phys. Chem. 67, 853 (1963).
- c R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 43,679 (1965).
- d R. A. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem. 15,155 (1964).
- e R. A. Marcus, Electrochimica Acta 13,995 (1968).
- f R. A. Marcus in "Special Topics in Electrochemistry",
Ed. P. A. Rock, Elsevier, Amsterdam 1977, S.161.
- g R. A. Marcus in "Dahlem Konferenz on the Nature of Sea Water",
Ed. E. D. Goldberg, 1975, S.475.
- h R. A. Marcus in "Dahlem Konferenz: Light-Induced Charge
Separation in Biology and Chemistry" Ed. H. Gerischer und
J. J. Katz, Berlin 1978, S.15.
- 221) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London A134,137 (1931).
- 222) a J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc. 48,828 (1952).
- b J. E. B. Randles, K. W. Somerton, Trans. Faraday Soc. 48,
937 (1952).
- 223) M. Born, Z. Phys. 45,1 (1920).
- 224) W. F. Libby, J. Phys. Chem. 56,863 (1952).
- 225) a R. A. Marcus, J. Phys. Chem. 72,891 (1968)
- b R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 43,3477 (1965).

- 226) a H. Gerischer, Z. Elektrochem. 54,362 (1950).
- b H. Gerischer, Z. Phys. Chem N.F. 26,223,325 (1960).
- 227) P. Siders und R. A. Marcus, J. Amer. Chem. Soc. 103,741 (1981).
- 228) W. J. Albery, Ann. Rev. Phys. Chem. 31, 227 (1980).
- 229) a R. R. Dogonadze in "Reactions of Molecules at Electrodes",
Ed. N. S. Hush, Wiley & Sons London 1971, S.135.
- b P. P. Dogonadze, A. M. Kuznetsov und T. A. Marsaqishvili,
Electrochim. Acta 25,1 (1980).
- 230) V. G. Levich, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 4,249 (1966).
- 231) N. A. Lewis, J. Chem. Educ. 57,478 (1980).
- 232) N. S. Hush, Electrochim. Acta 13,1005 (1968).
- 233) K. Suga und S. Aoyagui, Bull. Chem. Soc. Jap. 46,755 (1973).
- 234) M. J. Weaver, J. Phys. Chem. 84,568 (1980).
- 235) Landolt-Börnstein, 8.Teil,II:Band, Springer Verlag, Berlin 1962.
- 236) Landolt-Börnstein, 6.Teil,II:Band, Springer Verlag, Berlin 1962.
- 237) J. M. Hale in "Reactions of Molecules at Electrodes",
Ed. N. S. Hush, Wiley-Interscience, London 1971, S.229.
- 238) C. A. Coulson und A. Golebiewsky, Proc. Phys. Soc. (London)
78,1310 (1961).
- 239) C. F. H. Helstein und G. M. J. Schmidt, Acta Cryst.
8,399,406 (1955).
- 240) W. Gordy, J. Chem. Phys. 15,305 (1947).
- 241) M. J. Powers und T. J. Meyer, J. Amer. Chem. Soc. 102,
1289 (1980).
- 242) a M. E. Peover und J. S. Powell, J. Electroanal. Chem.
20,427 (1969).
- b P. Pluschke, Dissertation Erlangen 1981.
- 242) a D. L. Beveridge und G. W. Schnuelke, J. Phys. Chem.
79,2562 (1975).
- b M. H. Abraham und J. Liszi, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I,
1604 (1978).
- 244) vgl. 220a).
- 245) a Yu I. Kharkats, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 70,1345 (1974).
- b Yu I. Kharkats, Sov. Electrochem. 15,1084,1224 (1980).
- 246) vgl. 236.

- 247) U. Nickel, private Mitteilung
- 248) J. Porst, Dissertation in Vorbereitung
- 249) P. Pluschke, private Mitteilung
- 250) F. A. Cotton und G. Wilkinson "Anorganische Chemie",
Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 251) A. L. McClellan "Tables of Experimentell Dipole Moments",
Freeman & Co., San Fransisco 1963.
- 252) K. Scheffler und H.B. Stegmann, "Elektronenspinresonanz"
Springer Verlag, Berlin 1970, S.
- 253) Die Messungen wurden photelektronen-spektroskopisch
durchgeföhrt von Dr. B. Solouki (Chemische Institute -
Anorganische Chemie - Universität Frankfurt/M.)
- 254) D. G. Streets, W. E. Hall und G. P. Caesar, Chem. Phys.
Lett. 17,90 (1972).
- 255) V. K. Potapov, I. E. Kardash, V. V. Sorokin, S. A. Sokalov
und T. I. Evlasheva, Khim. Vys. Energ. 6, 392 (9172).
- 256) G. F. Crable, G. L. Kearns, J. Phys. Chem. 66,436 (1962).
- 257) Y. Nakato, M.Ozaki, A. Egawa und H. Tsubomura, Chem.
Phys. Lett. 9,615 (9171).
- 258) T. Sakata, T. Okai, H. Sugimoto und H. Tsubomura,
Bull. Chem. Soc. Jap. 46,2698 (1973).
- 259) M. Batley und L. E. Lyons, Mol. Cryst. 3,357 (1968).
- 260) Y. Iida und A. Yamagishi, Bull. Soc. Chem. Jap. 52,2443
(1979).
- 261) A. Savitzky und M. J. E. Golay, Anal. Chem. 36,1627 (1967).

Lebenslauf

- am 13.11.1947 in Nürnberg geboren als Sohn des Kriminal-
oberkommissars Ernst Grampp und seiner Ehefrau
Anna, geb. Ebert, aufgewachsen in Nürnberg,
dortselbst
- 1954-1958 Besuch der Volksschule
- 1958-1968 Besuch mathematisch-naturwissenschaftlicher
Gymnasien und Abitur am Hardenberg-Gymnasium
in Fürth/Bay.
- WS 69/70 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg
- April 1973 Abschluss der Diplom-Chemiker-Vorprüfung
- Mai 1976 Abschluss der mündlichen Diplom-Chemiker-
Hauptprüfung
- 30.4.1977 Abschluss der Diplom-Arbeit "Kinetische Unter-
suchungen an Paraphenylendiaminen mit Hilfe
der ESP-Spektroskopie" bei Prof. Dr. W. Jaenicke
- seit 15.11.77 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissen-
schaftlichen Assistenten am Institut für
Physikalische Chemie I der Universität
Erlangen-Nürnberg

D. GRÄBNER

DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI



Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon: 09545/8791